

**INITIATORS FOR THE ANIONIC POLYMERIZATION OF  
MONOMERS CONTAINING AT LEAST ONE ETHYLENICALLY  
UNSATURATED GROUP**

**[71] Applicant:** BASF  
AKTIENGESELLSCHAFT

**[72] Inventors:** MÜLLER, Axel; IVÁN,  
Béla; FELDTHUSEN JENSEN,  
Jesper

**[21] Application No.:** EP9701126

**[22] Filed:** 19970306

**[43] Published:** 19970925

**[30] Priority:** DE 196 19960315

[No drawing]

**Go to Fulltext**

**[57] Abstract:**

The initiators described are obtained by living polymerization of isobutene using a carbocation as initiator, introducing a functional group into the polymer by the addition of a diphenylethylene compound, breaking with a thiol or an alcohol and subsequently introducing a metal ion.

**[51] Int'l Class:** C08F11010 C08F00400 C08F00446 C08F00238  
C08F00842 C08F22000 C08F29700 C08F00222

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08F 110/10, 4/00, 4/46, 2/38, 8/42, 220/00, 297/00, 2/22</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/34938</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. September 1997 (25.09.97)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/01126 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. März 1997 (06.03.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 10 350.9 15. März 1996 (15.03.96) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MÜLLER, Axel [DE/DE]; Kapellenstrasse 91, D-65193 Wiesbaden (DE). IVÁN, Béla [HU/HU]; Sulyok u. 5, I/5, H-1031 Budapest (HU). FELDTUSEN JENSEN, Jesper [DK/DE]; Welderweg 15, D-55099 Mainz (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> INITIATORS FOR THE ANIONIC POLYMERIZATION OF MONOMERS CONTAINING AT LEAST ONE ETHYLENICALLY UNSATURATED GROUP  <b>(54) Bezeichnung:</b> INITIATOREN FÜR DIE ANIONISCH INITIIERTE POLYMERISATION VON WENIGSTENS EINE ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTE GRUPPE AUFWEISENDEN MONOMEREN  <b>(57) Abstract</b> <p>The initiators described are obtained by living polymerization of isobutene using a carbocation as initiator, introducing a functional group into the polymer by the addition of a diphenylethylene compound, breaking with a thiol or an alcohol and subsequently introducing a metal ion.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Initiatoren für die anionisch initiierte Polymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren, die dadurch erhältlich sind, daß man Isobuten einer lebenden carbokationisch initiierten Polymerisation unterwirft, diese durch Zugabe einer Diphenylethylenverbindung funktionalisiert, danach mit einem Thiol oder Alkohol abbricht und abschließend metalliert.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

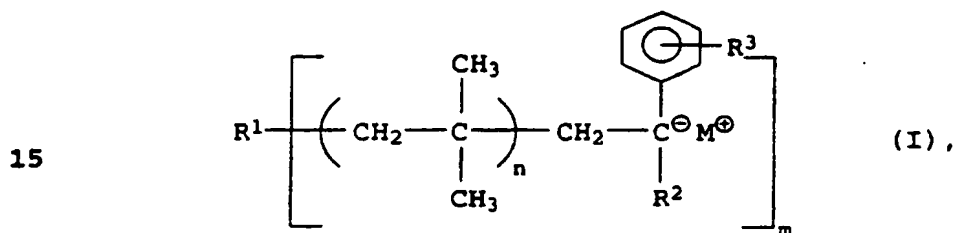
Initiatoren für die anionisch initiierte Polymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren

5

Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft anionische Polymerisationsinitiatoren der allgemeinen Formel I

10



mit

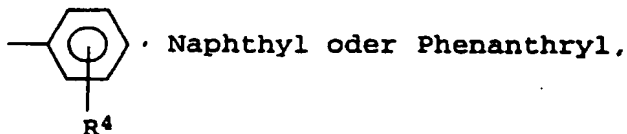
20

m = eine ganze Zahl von 1 bis 6,

n = eine ganze Zahl von 1 bis 1500,

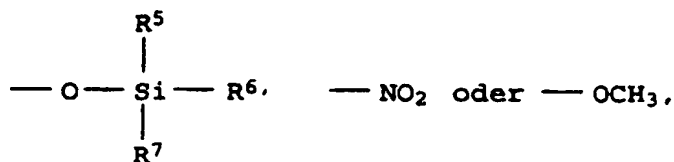
25 R<sup>1</sup> = Rest eines m-funktionellen carbokationischen Initiators,

R<sup>2</sup> =



R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander — H, — CH<sub>3</sub>,

35



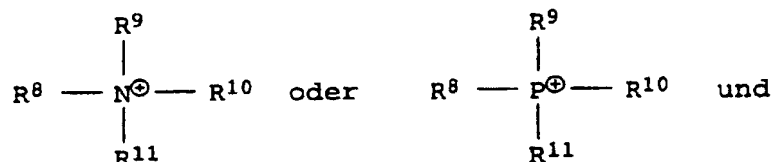
40 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = —CH<sub>3</sub>,

R<sup>7</sup> = —CH<sub>3</sub> oder —C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,

45

$M^{\oplus} = \text{Alkalimetall}^{\oplus}, (\text{Erdalkalimetall}^{(2+)})_{0,5},$

5



10

$R^8, R^9, R^{10}, R^{11} = \text{unabhängig voneinander } C_1\text{- bis } C_5\text{-Alkyl oder } -C_6H_5 \text{ (Phenyl)}.$

Ferner betrifft vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I sowie deren Verwendung zur anionisch initiierten Polymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren.

Im wesentlichen handelt es sich bei den Verbindungen (I) um Homopolymerisate des Isobutens. Homopolymerisate des Isobutens weisen eine Reihe attraktiver Eigenschaften auf. Sie sind hydrophob sowie stabil gegenüber thermischen und oxidativen Einflüssen, sie erweisen sich als chemisch relativ inert (hydrolysieren beispielsweise nicht) und verfügen über Tieftemperaturelastizität (sie weisen eine niedrige Glasübergangstemperatur auf).

Es wäre daher wünschenswert, die Eigenschaften von Homopolymerisaten des Isobutens mit den Eigenschaften von Homopolymerisaten anderer wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisender Monomeren durch geeignete Copolymerisation des Isobutens mit solchen Monomeren kombinieren zu können. Von Nachteil ist bezüglich dieser Zielvorstellung jedoch die Tatsache, daß Isobuten im wesentlichen lediglich carbokationisch initiiert polymerisierbar ist (kurz: carbokationische Polymerisation), während die überwiegende Mehrzahl der übrigen wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren im wesentlichen nur nach von der carbokationischen Polymerisation verschiedenen Polymerisationsmechanismen polymerisiert werden kann. Beispiele für solche anderen Polymerisationsmechanismen sind die radikalisch initiierte Polymerisation (kurz: radikalische Polymerisation), die anionisch initiierte Polymerisation (kurz: anionische Polymerisation) und die Gruppentransferpolymerisation.

D.h., Copolymerisate des Isobutens sind im wesentlichen nur dadurch erhältlich, daß man zunächst das Isobuten durch carbokationisch initiierte Polymerisation polymerisiert und anschließend unter Zusatz von weiteren, wenigstens eine ethylenisch

ungesättigte Gruppierung aufweisenden Monomeren das Kettenwachstum unter Wechsel des Polymerisationsmechanismus fortsetzt (oder in der umgekehrten Abfolge polymerisiert) oder zunächst Isobuten für sich räumlich getrennt kationisch polymerisiert, die mit Isobuten co-  
5 buten copolymerisierenden Monomeren nach einem anderen Polymerisationsmechanismus gleichfalls räumlich getrennt für sich polymerisiert und anschließend die so räumlich getrennt hergestellten Polymerisate über geeignete funktionelle Gruppen (die z.B. von den verwendeten Polymerisationsinitiatoren herrühren können) oder  
10 durch direkte Umsetzung miteinander chemisch verknüpft.

In allen Fällen werden sogenannte Blockcopolymerisate des Isobutens erhalten. Der Begriff Blockcopolymerisat steht dabei für Polymerisate, deren Moleküle aus verknüpften Blöcken bestehen,  
15 wobei die Blöcke direkt oder durch konstitutionelle Einheiten, die nicht Teil der Blöcke sind, miteinander verbunden sind und wobei der Begriff Block einen Abschnitt eines Polymerisatmoleküls meint, der mehrere identische konstitutionelle Einheiten umfaßt und mindestens ein konstitutionelles oder konfiguratives Merkmal  
20 besitzt, das in den unmittelbar angrenzenden Abschnitten nicht auftritt. Di-Blockcopolymere bestehen demgemäß aus zwei Blöcken und vorgenannte Blockcopolymerisate des Isobutens enthalten wenigstens einen Polyisobutenblock.

25 Läßt man verschiedene Blöcke gegebenenfalls miteinander verknüpfende konstitutionelle Einheiten sowie Initiator-, gegebenenfalls Funktionalisierungs- und Abbruchreste unberücksichtigt, lassen sich Blockcopolymerisate in einfacher Weise dadurch symbolisieren, daß man die Grundeinheit des jeweiligen Blocks in eckige  
30 Klammern setzt und mit einer außerhalb der eckigen Klammer angehängten Zahl anzeigt, wie oft die Grundeinheit im jeweiligen Block mit sich selbst verknüpft enthalten ist. Durch die Abfolge der eckigen Klammern kann bei Diblockcopolymerisaten zusätzlich die zeitliche Abfolge der Blockherstellung wiedergegeben werden.

35

Blockcopolymerisate besitzen ein breites Anwendungsfeld. Dies gilt insbesondere dann, wenn die das Blockcopolymerisat konstituierenden monomeren Bausteine eine voneinander verschiedene Löslichkeit in Wasser, d.h., eine voneinander verschiedene  
40 Polarität aufweisen.

Da Isobuten ein im wesentlichen unpolares Molekül ist, weisen Blockcopolymerisate des Isobutens unter vorgenanntem Aspekt in der Regel eine besondere Attraktivität auf und eignen sich  
45 beispielsweise als amphiphile Tenside in organischen Lösungsmitteln oder Wasser zum Stabilisieren der dispersen Verteilung von in den vorgenannten Flüssigkeiten dispers verteilten anderen

Polymerisaten und/oder feinteiligen mineralischen Materialien (vgl. z.B. DE-A 19 60 2538, DE-A 19 60 2539, DE-A 19 60 2544, DE-A 19 60 2540). In ihrer Eigenschaft als Vermittler zwischen nicht miteinander verträglichen Phasen ist aber auch die Ein-  
5 arbeitung von Blockcopolymerisaten des Isobutens in technische Kunststoffe von Interesse und nicht zuletzt sind solche Blockcopolymerisate des Isobutens aufgrund der besonderen mechanischen Eigenschaften des Polyisobutenblocks in Substanz selbst als technische Kunststoffe geeignet.

10

Es besteht daher ein erhöhter Bedarf an Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymerisaten des Isobutens.

Diesbezüglich von Vorteil ist die Tatsache, daß Polyisobuten  
15 inzwischen routinemäßig auf dem Weg der lebenden carbokationischen Polymerisation zugänglich ist, bilden doch die lebenden carbokationischen Polymerisatkettenenden besonders interessante Anknüpfungspunkte für eine Fortsetzung der Polymerisation mit anderen Monomeren unter gleichzeitigem Wechsel  
20 des Polymerisationsmechanismus.

Ferner ist es auf dem Weg der lebenden carbokationischen Polymerisation durch Variation der Geschwindigkeit der Startreaktion relativ zur Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion in einfacher  
25 Weise möglich, die Molekularmassenverteilung des resultierenden Polyisobutens gezielt einzustellen (verläuft die Startreaktion im Vergleich zur Wachstumsreaktion sehr schnell, werden enge Molekularmassenverteilungen erhalten).

30 Eine ausführliche Darstellung der lebenden carbokationischen Polymerisation von Isobuten findet sich z.B. in der in Tabelle 1 aufgelisteten Literatur:

#### Tabelle 1

35

1. J. P. Kennedy and B. Iván, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice", Hanser Publishers, Munich, New York, 1992
- 40 2. B. Iván and J. P. Kennedy, Ind. J. Technol. 31, 183 (1993)
3. B. Iván Makromol. Chem., Macromol. Symp., 75, 181 (1993)
4. M. Sawamoto, Prog. Polym. Sci., 16, 111 (1991)

45



5. B. Iván, J. P. Kennedy, and P. W. Mackey, Polym. Preprints, 31(2), 215 (1990); *ibid*, 31(2), 217 (1990)
6. B. Iván, J. P. Kennedy, and P. W. Mackey, in "Polymeric Drugs and Drug Delivery Systems", Eds., R. L. Dunn and R. M. Ottenbrite, ACS Symp. Ser., Vol. 469, Am. Chem. Sol., Washington, D.C., 1991, pp. 194; *ibid.*, 1991, pp. 203
7. B. Iván, J. P. Kennedy, and P. W. Mackey, U.S. Patent, 5,073,381 (Dec. 17, 1991)
8. J. P. Kennedy, V.S.C. Chang, R. A. Smith, and B. Iván, Polym. Bull., 1, 575 (1979)
9. B. Iván, J. P. Kennedy, J. Polym. Sci., Part A: Chem. Ed., 28, 89 (1990)
10. B. Iván, J. P. Kennedy, and V.S.C. Chang, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3177 (1980)
11. T. Kitayama, T. Nishiura, and K. Hatada, Polym. Bull. 26, 513 (1991)
12. T. Nishiura, T. Kitayama, and K. Hatada, Polym. Bull. 27, 615 (1992)
13. W. G. Ruth, C. G. Moore, W. J. Brittain, J. Si, and J. P. Kennedy, Polym. Preprint, 34(1), 479 (1993)
14. J. P. Kennedy, J. L. Price, and K. Koshimura, Macromolecules, 24, 6567 (1991)
15. J. P. Kennedy and M. Hiza, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 3573 (1983)
16. M. Gyor, K. Kitayama, N. Fujimoto, T. Nishiura, and K. Hatada, Polym. Bull. 32, 155 (1994)
17. S. Nemes and J. P. Kennedy, J. Macromol. Sci.-Chem. A28, 311 (1991)
18. S. Hadjikyriacou, Zs. Fodor, and R. Faust, J. Macromol. Reports, A32, 639 (1995)
19. J. Feldthusen, B. Iván, A. H. E. Müller, and J. Kops, Macromol. Reports A32, 639 (1995)

20. A. Takacs and R. Faust, *Macromolecules*, 28, 7266 (1995)

21. J. Feldthusen, B. Iván, A. H. E. Müller, and J. Kops, *Macromol. Symp.* submitted

5

22. H. Everland, J. Kops, A. Nielsen, and B. Iván, *Polym. Bull.*, 31, 159 (1993)

Wird im weiteren Verlauf dieser Schrift auf die in der Tabelle 1  
10 aufgelisteten Literaturzitate Bezug genommen, so erfolgt dies als "Ref.Nr.", wobei Nr. dem numerischen Rang des Literaturzitats in Tabelle 1 entspricht.

Als Starter für die lebende carbokationische Polymerisation des  
15 Isobutens werden in der Regel aus Initiator (nachfolgend carbokationischer Initiator genannt) und Coinitiator bestehende Initiatorsysteme verwendet, wobei der Coinitiator die Ausbildung des Carbokations fördert.

20 Als carbokationische Initiatoren eignen sich u.a. Verbindungen, die wenigstens ein tertiäres C-Atom aufweisen, das einen Substituenten wie z.B. -Cl, -Br, -J, -OH, -OCH<sub>3</sub> oder



aufweist, und somit das Potential zur Ausbildung eines Carbokations in sich tragen. Wenn der carbokationische Initiator an mehreren Stellen zur Ausbildung eines Carbokations befähigt ist,  
30 handelt es sich um einen multifunktionellen carbokationischen Initiator (z.B. ein Initiator der zwei solche tertiäre C-Atome aufweist = difunktionell). Multifunktionelle carbokationische Initiatoren eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Polyisobutenmolekülen, in denen vom carbokationischen Initiatorrest eine  
35 der Funktionalität des carbokationischen Initiators entsprechende Anzahl an Polyisobutenblöcken radial wegweist. Als Beispiel für einen monofunktionellen carbokationischen Initiator sei 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan genannt. 1,3,5-Tris(2-Chlor-2-propyl)benzol sei beispielhaft für einen trifunktionellen carboka-  
40 tionischen Initiator genannt.

Die Coinitiatoren sind normalerweise Lewis-Säuren wie TiCl<sub>4</sub> oder BCl<sub>3</sub>. Häufig erweist sich für den Verlauf der lebenden carbokationischen Polymerisation die Mitverwendung einer Lewis-Base  
45 wie N,N-Dimethylacetamid als vorteilhaft, um die Ladungsdichte der die Polymerisation tragenden Carbokationen zu verringern.

Üblicherweise wird die lebende carbokationische Polymerisation von Isobuten unter Inertgas (z. B. Stickstoffatmosphäre) und in Lösung durchgeführt, wofür Lösungsmittel wie n-Hexan, Methylenchlorid, Chloroform oder deren Gemische geeignet sind.

5

Durch Zugabe geeigneter Abbruchmittel wie z.B. Methanol lassen sich die nach ihrer Initiierung die Polymerisation tragenden (lebenden) Polyisobutencarbokationen in einen nicht dissoziierten Zustand überführen, wodurch ihre Aktivität und damit ihre Fähigkeit zur Fortsetzung der carbokationischen Polymerisation gelöscht wird.

10

Ausgehend von der lebenden carbokationischen Polymerisation des Isobutens weist der Stand der Technik nachfolgende Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymerisaten des Isobutens auf.

15

Aus Ref. (1) ist bekannt, die lebende carbokationische Polymerisation von Isobuten so abubrechen, daß mit einem tertiären Chlor (Chloratom, das an ein tertiäres C-Atom kovalent gebunden ist; nachfolgend wird diese Form verkürzt in Sprechweise in äquivalenter Form angewendet) endendes Polyisobuten (nachstehend wird für Polyisobuten verkürzend "PIB" verwendet) erhalten wird. Gemäß Ref. (8) kann selbiges durch quantitative Dehydrochlorierung in Isobutenylendgruppen aufweisendes PIB überführt werden. Hydrobromierung desselben und anschließende Oxidation (Ref. (9), (10)) führt zu mit primärem Hydroxyl terminiertem PIB. Umsetzung desselben mit Isobutyrochlorid ergibt isobutyrat-terminiertes PIB (Ref. (11), (12)). Lithierung von letzterem führt gemäß Ref. (11), (12) zu anionisch terminiertem PIB, das sich als anionischer Polymerisationsinitiator eignet und z.B. zur Gewinnung von Blockcopolymerisaten aus Isobuten und Methylnmethacrylat eingesetzt worden ist.

20

25

30

Ref. (9) offenbart zusätzlich die Herstellung von allyl-terminiertem PIB durch Abbruch der lebenden carbokationischen Polymerisation von Isobuten mit Allyltrimethylsilan. Behandelt man selbiges in entsprechender Weise wie vorstehend das Isobutenylendgruppen aufweisende PIB, werden in entsprechender Weise geeignete anionische Polymerisationsinitiatoren erhalten.

40

Ref. (13) knüpft an das vorstehende unmittelbar an. Die Isobutyrat-Endgruppen des intermediär anfallenden isobutyrat-terminierten PIB werden jedoch in O-Silylketenacetal-Endgruppen überführt und über das solchermaßen terminierte PIB auf dem Weg der Gruppentransferpolymerisation Blockcopolymerisate aus Isobuten und Methylnmethacrylat gewonnen.

45

Ref. (14) betrifft die Lithiierung von tolyl-terminiertem PIB, das gemäß Ref. (15) durch Friedel-Crafts-Alkylierung von mit einem tertiären Chlor endendem PIB erhältlich ist. Durch Umsetzung des dabei resultierenden anionischen Polymerisationsinitiators mit 1,1-Diphenylethylen (nur jeweils ein Diphenylethylenmolekül wird addiert) wird ein vergleichsweise sterisch gehinderter anionischer Polymerisationsinitiator erhalten, der ebenfalls zur anionischen Polymerisation von z.B. Methylmethacrylat geeignet ist und dabei zu Blockcopolymerisaten aus Isobuten und 10 Methylmethacrylat führt.

Ref. (17) betrifft die Wandlung von mit tertiärem Chlor terminiertem PIB durch Dehydrochlorierung und Metallierung in einem Schritt zu anionisch terminiertem PIB, das sich zur anionischen 15 Polymerisation von Butadien eignet und so zu Blockcopolymerisaten von Isobuten und Butadien führt. In Ref. (16) werden gleichfalls Polymethylmethacrylat-Blöcke mit Polyisobuten-Blöcken verknüpft.

Negativ an den genannten Verfahren des Standes der Technik ist, 20 daß es sich, ausgehend von durch lebende carbokationische Polymerisaten von Isobuten erhältlichem carbokationisch terminiertem PIB, um Verfahren handelt, die wenigstens einen der nachfolgenden Nachteile aufweisen:

- 25                   -    vielstufiges Verfahren;
- die Polymerisation des von Isobuten verschiedenen Comonomeren erfordert extreme Reaktionsbedingungen;
- 30                   -    es werden Gemische von Blockcopolymerisaten und Homopolymerisaten erhalten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein vorteilhafteres Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeri- 35 saten des Isobutens zur Verfügung zu stellen.

Diesbezüglich war aus (18) bekannt, daß sich die lebende carbokationische Polymerisation von Isobuten durch Zusatz von 1,1-Diphenylethylen in einfacher Weise unter Ausbildung von 40 carbokationische 2,2-Diphenylethyl-Endgruppen aufweisendem PIB funktionalisieren läßt (es wird jeweils nur ein 1,1-Diphenylethylenmolekül addiert) und durch nachfolgenden Zusatz von Methanol und anschließendes Zuführen von wäßrigem ammoniakalischem Methanol zum Reaktionsgemisch 1-methoxy-1,1-diphenylethyl-terminiertes 45 PIB erhältlich ist. Anstelle von 1,1-Diphenylethylen kann auch in geeigneter Weise substituiertes 1,1-Diphenylethylen verwendet werden. Desweiteren kann anstelle von Methanol auch ein anderer

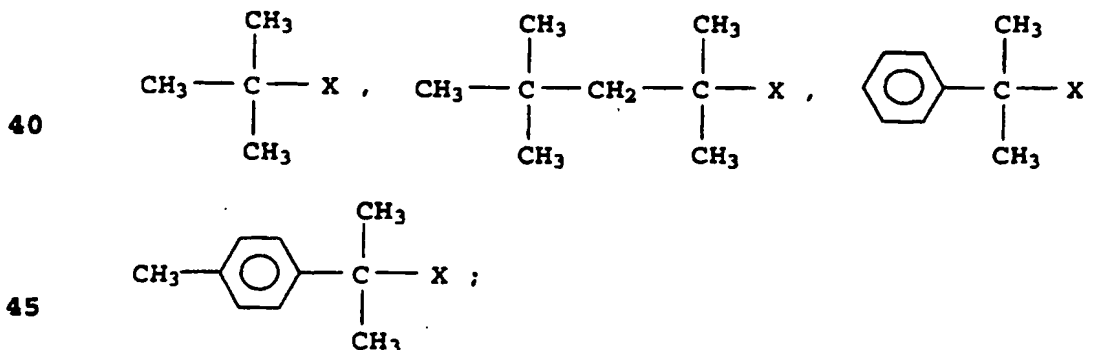
Alkohol wie Benzylalkohol, Ethanol, tert.-Butanol oder ein entsprechender Thiol zum Abbruch eingesetzt werden. In entsprechender Weise kann anstelle von Ammoniak auch ein niedermolekulares organisches Amin als basisches Mittel verwendet werden, um die Rückspaltung des gebildeten Ethers zu unterdrücken.

Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß sich die gemäß vorstehender Verfahrensweise resultierenden Verbindungen wie das 1-methoxy-1,1-diphenyl-terminierte PIB durch Metallierung sowie gegebenenfalls sich anschließende Umfällung quantitativ in Verbindungen der allgemeinen Formel (I) überführen lassen, welche ihrerseits in hervorragender Weise als Initiatoren für die anionisch initiierte Polymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren verwendet werden können, was zu den gewünschten Blockcopolymerisaten des Isobutens führt.

Besonders vorteilhaft ist dabei, daß bei günstiger Gestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens Blockcopolymerisate erhältlich sind, die praktisch kein Homopolymerisat mehr enthalten. D.h.; ausgehend von durch lebende carbokationische Polymerisation von Isobuten erhältlichem carbokationisch terminiertem PIB können Blockübertragungskoeffizienten  $f$  von nahezu 1 erreicht werden ( $f$  ist definiert als  $M_n^{ex} / M_n^{th}$ , wobei  $M_n^{ex}$  das experimentell ermittelte zahlenmittlere Molekulargewicht des resultierenden Blockcopolymerisats ist und  $M_n^{th}$  das zahlenmittlere Molekulargewicht des resultierenden Blockcopolymerisats ist, das, von carbokationisch terminiertem PIB ausgehend, bei idealer Blockübertragung zu erwarten ist).

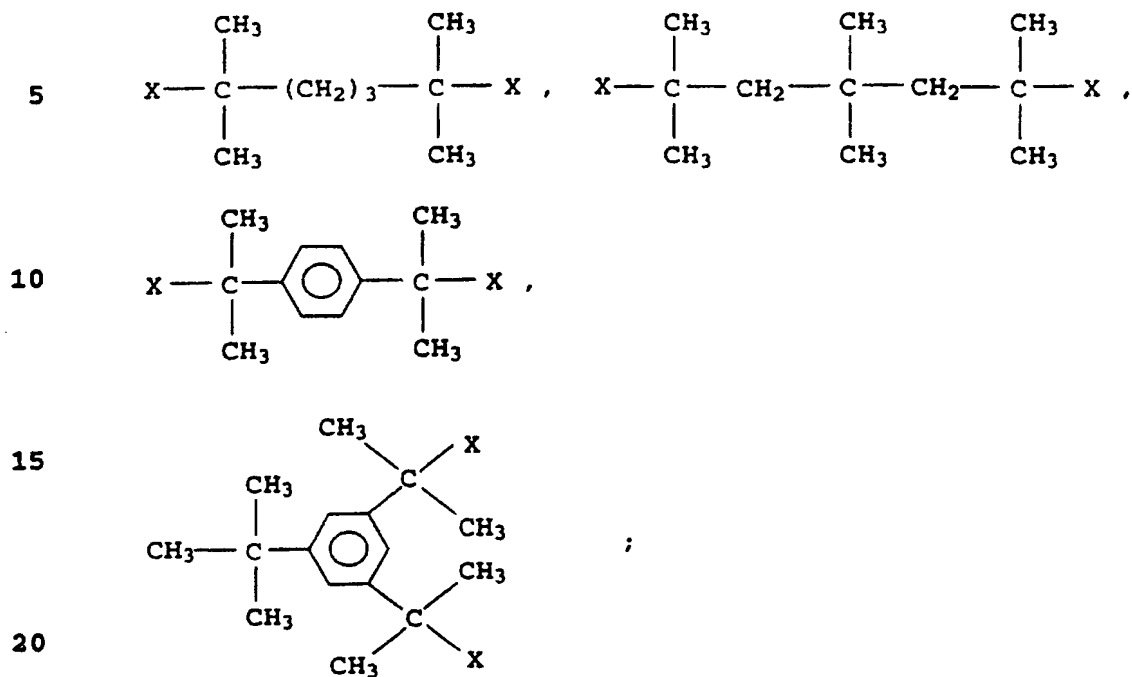
Für die lebende carbokationisch initiierte Polymerisation von Isobuten sind auf dem Weg zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I z.B. die nachfolgenden carbokationischen Initiatoren geeignet:

Monofunktionelle carbokationische Initiatoren:

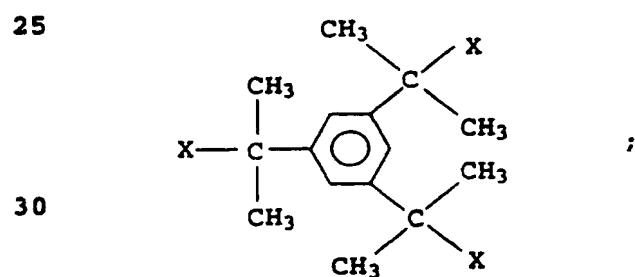


10

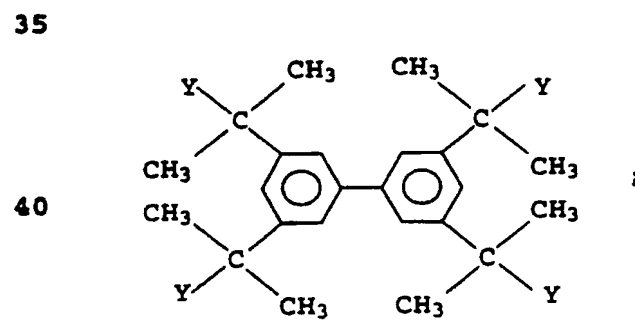
Difunktionelle carbokationische Initiatoren:



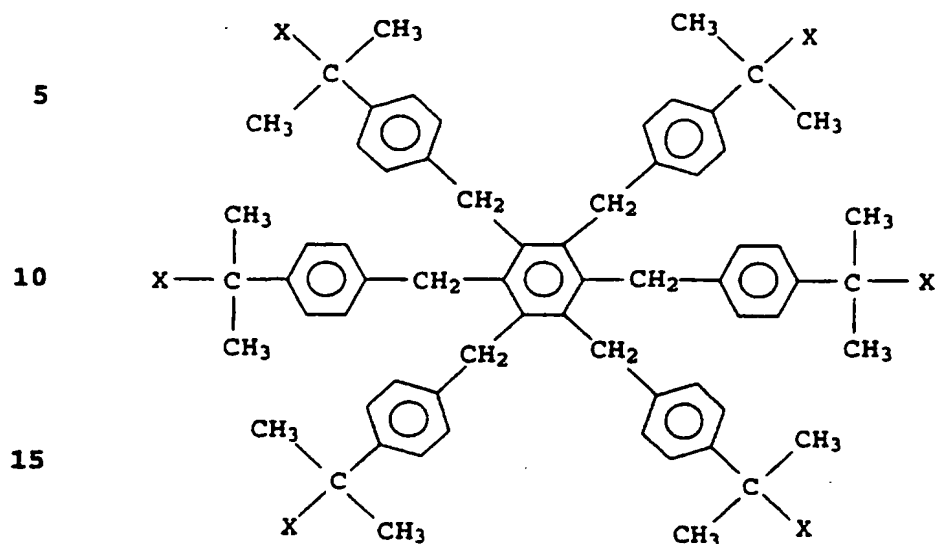
Trifunktionelle carbokationische Initiatoren:



Tetrafunktioneller carbokationischer Initiator:



## Hexafunktionelle carbokationische Initiatoren:



mit  $X = -Cl, -Br, -J, -F, -OH, -OCH_3,$

20

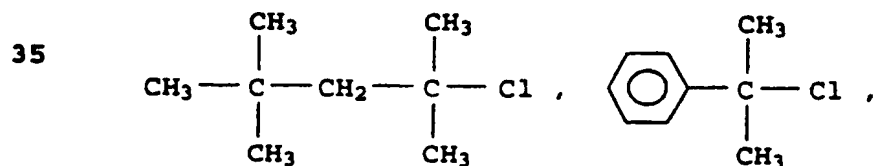


25 und  $R^{12}, R^{13} = C_1\text{- bis } C_4\text{-Alkyl sowie}$

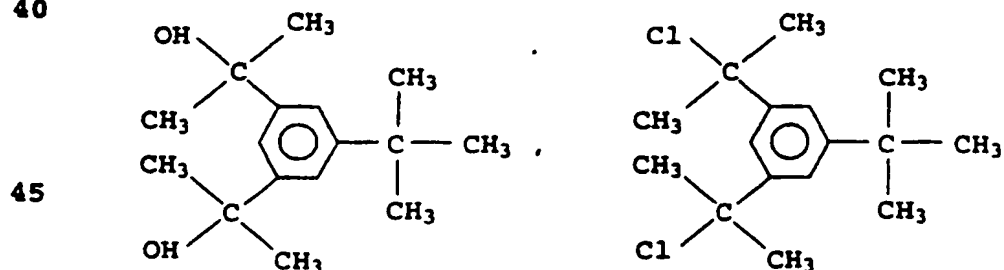


30

Unter den vorgenannten carbokationischen Initiatoren sind besonders günstig:



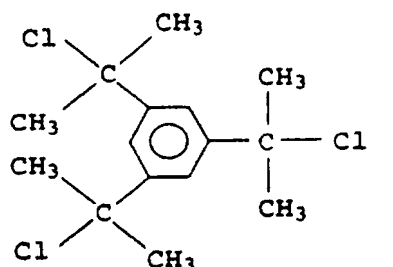
40



12

5

und



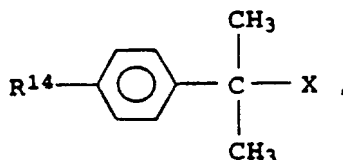
10 In den vorgenannten carbokationischen Initiatoren sitzt der Substituent X stets an einem zwei Methylgruppen tragenden tertiären C-Atom. Die Initiatorwirkung dieser Gruppierungen ist aber auch dann gegeben, wenn eine der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen durch H ersetzt ist.

15

Ferner eignen sich als solche carbokationischen Initiatoren auch Verbindungen, die neben der carbokationischen Funktionalität noch andere Funktionalitäten aufweisen.

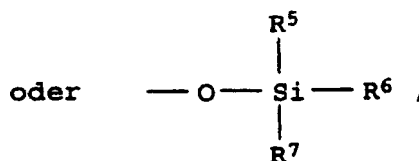
20 Beispielhaft genannt seien die Verbindungen

25



mit  $\text{R}^{14} = -\text{F}, -\text{OCH}_3, -\text{CH}_3,$

30



35

sowie Verbindungen, die ein potentiell allylisches Carbokation aufweisen, z.B.  $(\text{CH}_3)_2\text{-C}=\text{C-CH}_2\text{-Cl}$ .

Weitere erfindungsgemäß geeignete carbokationische Initiatoren  
40 finden sich in den Ref. (1) bis (22), insbesondere in Tabelle I auf Seite 14 ff von Ref. (1).

Als Coinitiatoren kommen Lewis-Säuren wie die in Römpp Chemie Lexikon, Cm-G, 9. Auflage (1990), Thieme Verlag, S. 1444,  
45 Spalte 2, aufgeführten Friedel-Crafts-Katalysatoren in Betracht. Besonders bevorzugt angewandte Friedel-Crafts-Katalysatoren sind  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{BCl}_3$ . Dies gilt insbesondere, wenn die vorgenannten



carbokationischen Initiatoren angewendet werden und  $X = Cl$  ist. Die Wahl des Coinitiators beeinflusst dabei insbesondere den Polydispersitätsindex  $D$  der Molekulargewichtsverteilung des resultierenden PIB.  $D$  ist definiert als  $M_w/M_n$ , wobei  $M_w$  das gewichtsmittlere Molekulargewicht meint. Gemäß Ref. (21) ist für angestrebte relative  $M_n$ -Werte des PIB von 1000 bis 3000 bei gleichzeitigen  $D$ -Werten von 1 bis 1,15  $BCl_3$  ein günstiger Coinitiator. Für relative  $M_n$ -Werte des PIB von 4000 bis 10000 bei gleichzeitig möglichst einheitlicher Molekulargewichtsverteilung ist gemäß Ref. (21) ein zweistufiges Verfahren empfehlenswert, bei dem in der ersten Stufe  $BCl_3$  und in der zweiten Stufe  $TiCl_4$  als Coinitiator angewandt wird. Die alleinige Anwendung von  $TiCl_4$  führt im vorgenannten Molekulargewichtsbereich meist zu Polydispersitätsindizes  $\geq 1,2$ . Für angestrebte relative PIB Molekulargewichte  $> 10000$  ist jedoch  $TiCl_4$  ein besonders günstiger Coinitiator (vgl. Ref. (21)).

Wie bereits erwähnt, wird die lebende carbokationische Polymerisation von Isobuten normalerweise in Lösung durchgeführt. Das aprotische Lösungsmittel ist dabei insbesondere so zu wählen, daß sich das als Produkt gewünschte PIB mit seinem Polymerisationsgrad noch löst. Mit zunehmendem angestrebtem Molekulargewicht des PIB müssen daher weniger polare Lösungsmittel verwendet werden. Die erforderliche Verringerung der Lösungsmittelpolarität bedingt auch den vorgenannten Wechsel von einer schwächeren Lewis-Säure ( $BCl_3$ ) zu einer stärkeren Lewis-Säure ( $TiCl_4$ ).

Zur Durchführung der lebenden carbokationischen Polymerisation von Isobuten geeignete Lösungsmittel finden sich z.B. in Ref. (1) bis Ref. (22), insbesondere in Ref. (1), Table I, S. 14 ff.

An dieser Stelle seien als Lösungsmittel insbesondere  $CHCl_3$  und dessen Mischungen mit  $n$ -Hexan und/oder Methylcyclohexan sowie  $CH_3Cl$  und dessen Mischungen mit  $n$ -Hexan und/oder Methylcyclohexan genannt.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei  $-70$  bis  $-80^\circ C$ . Zur Desaktivierung protischer Verunreinigungen werden dem Reaktionsgemisch häufig in geringen Mengen Protonenfallen wie di-tert.-Butylpyridin zugesetzt.

$m$  kann erfindungsgemäß die Werte 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 annehmen.

Beträgt  $m = 1$ , sind erfindungsgemäß Di-Blockcopolymerisate (AB) des Isobutens erhältlich, die einen Polyisobutenblock A enthalten. Beträgt  $m = 2$ , sind erfindungsgemäß im Prinzip Tri-Blockcopolymerisate des Isobutens (BAB) erhältlich, die ebenfalls nur

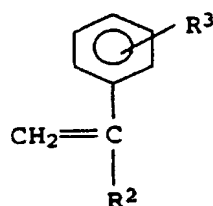
## 14

einen Polyisobutenblock A enthalten, der allerdings durch den carbokationischen Initiatorrest unterbrochen ist.

n kann erfindungsgemäß 1 bis 30, 10 bis 30, 35 bis 45, > 30 bis 1500, > 30 bis 750, > 30 bis 500, 40 bis 250 oder 40 bis 100 betragen. Diese möglichen Bereiche für n sind insbesondere dann günstig, wenn erfindungsgemäß vorgenannte Di-Blockcopolymerisate des Isobutens vom Typ AB bzw. BAB angestrebt werden.

- 10 Zur erfindungsgemäß durchzuführenden Funktionalisierung der lebenden carbokationischen Polymerisation des Isobutens geeignete 1,1-Diphenylethylen-Verbindungen sind diejenigen der allgemeinen Formel II

15



(II),

20

- unter denen das 1,1-Diphenylethylen, d.h., die Verbindung mit  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ , besonders bevorzugt ist. Üblicherweise wird die Verbindung (II) nach Verbrauch des Isobutens dem Polymerisationsgemisch in gelöster Form auf einmal zugegeben. Als Lösungsmittel wählt man zweckmäßigerweise das für die lebende carbokationische Polymerisation eingesetzte Lösungsmittel. Auch für diesen Reaktionsschritt beträgt die Reaktionstemperatur in der Regel -60 bis -80°C.

- 30 Abschließend wird erfindungsgemäß durch Zusatz eines Alkohols wie Methanol, Ethanol, tert.-Butanol, Benzylalkohol oder einem entsprechenden Thiol unter Ether- bzw. Thioetherbildung abgebrochen. Bevorzugt wird Methanol verwendet.

- 35 In der Regel wird der Alkohol bzw. das Thiol dem Reaktionsgemisch auf dessen Temperatur vorgekühlt zugesetzt. Um eine Rückspaltung des gebildeten Ethers zu vermeiden, wird dem Reaktionsgemisch normalerweise eine basische wäßrige Lösung des zum Abbruch verwendeten Alkohols bzw. Thiols zugeführt. Als Base kommen  $\text{NH}_3$  oder organische Amine in Betracht, von denen  $\text{NH}_3$  insbesondere bei Verwendung von Methanol als abbrechendem Alkohol bevorzugt ist. Normalerweise fällt die als Coinitiator verwendete Lewis-Säure durch vorgenannte Maßnahme aus (was die Möglichkeit der Ether-rückspaltung mindert) und wird anschließend abfiltriert.

45

Die organische Phase des Filtrats wird abgetrennt, zunächst mit basischem und anschließend mit neutralem Wasser so lange gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers im Neutralbereich liegt. Dann wird die organische Phase z.B. über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet  
5 ( $\text{MgSO}_4$  wird in die organische Phase gegeben), abgetrennt und das 1-alkoxy-1,1-diphenylethyl- bzw. 1-alkylthio-1,1-diphenylethyl-terminierte PIB isoliert.

Aus den wie ebenda beschrieben isolierten Zwischenprodukten ist  
10 durch abschließende Metallierung die gewünschte Verbindung (I) erhältlich.

Dazu wird das Zwischenprodukt üblicherweise in einem Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Dioxan oder Dimethoxyethan gelöst.  
15 Vorzugsweise wird diese Lösung dann einem Reaktionsgefäß zugeführt, das das Metall (z.B. Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca) als Metallspiegel oder in flüssiger Form (z.B. in Form einer Legierung) oder in einem Kohlenwasserstoff dispers verteilt enthält. Üblicherweise verläuft die danach einsetzende Metallierung  
20 bereits bei Raumtemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ) in befriedigender Weise. Das Ende der Metallierung wird durch eine zeitliche Konstanz des UV-Absorptionsspektrums des Reaktionsgemisches angezeigt.

Anschließend wird die organische Lösung der erzeugten Verbindung (I) abfiltriert und die Verbindung (I) bei Bedarf durch  
25 Entfernen des verwendeten Lösungsmittels (destillativ) isoliert. Vorzugsweise wird die Metallierung mit einer Kalium/Natrium-Legierung durchgeführt, wobei das Gewichtsverhältnis von K:Na 3 bis 5:1 beträgt, da derartige Legierungen bei  $25^\circ\text{C}$  flüssig sind.  
30 Aufgrund der höheren Reaktivität des K relativ zu Na entsteht dabei selektiv die entsprechende  $\text{K}^\oplus$ -Verbindung (I). Aus selbiger können dann z.B. durch Umfällen andere  $\text{M}^\oplus$ -Verbindungen (I) erzeugt werden. So führt LiCl-Zusatz zu einer die entsprechende  $\text{K}^\oplus$ -Verbindung (I) enthaltenden Lösung normalerweise zur die  
35  $\text{Li}^\oplus$ -Verbindung (I) enthaltenden Lösung und KCl fällt aus.

Durch geeignete Wahl von  $\text{M}^\oplus$  läßt sich die anionische Initiatoraktivität der Verbindung (I) steuern. Mit zunehmender Oberflächenladungsdichte von  $\text{M}^\oplus$  sinkt die Initiatoraktivität in der  
40 Regel. Dies ermöglicht eine Anpassung an die Reaktivität der anionisch zu polymerisierenden Monomeren.  $\text{Li}^\oplus$  ist z.B. bevorzugtes  $\text{M}^\oplus$  im Falle der erfindungsgemäßen anionisch initiierten Polymerisation von Methylmethacrylat, während im Fall der entsprechenden Polymerisation von tert.-Butylmethacrylat  $\text{K}^\oplus$  bevorzugt wird. Für  
45 eine Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) als Initiator für die anionische Polymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren muß die

Verbindung (I) aber nicht notwendigerweise isoliert werden, da Tetrahydrofuran, Dioxan oder Dimethoxyethan auch geeignete Lösungsmittel zur Durchführung von anionisch initiierten Polymerisationen sind (vgl. z.B. A.H.E. Müller, Makromol. Chem. 182, 5 2863 (1981)).

Die Durchführung der anionischen Polymerisation kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Durch Ausschluß von protischen Verunreinigungen wie Wasser sowie O<sub>2</sub>-Ausschluß wird sie in der  
10 Regel lebend gestaltet. Die Reaktionstemperaturen liegen meist bei < -50°C.

Wird die anionische Polymerisation sequentiell gestaltet (zunächst wird eine Sorte von monomeren Bausteinen sukzessive  
15 aneinanderreihend miteinander verknüpft und nach Verbrauch dieser Monomerensorte die Verknüpfung mit einer anderen Sorte von monomeren Bausteinen fortgesetzt), können je nach Bedarf Di-, Tri- und höhere Blockeinheiten der Comonomeren erzeugt werden.

20 Ausführliche Darstellungen der sequentiellen anionischen Polymerisationen finden sich z.B. in US-A 3 251 905; US-A 3 390 207; US-A 3 598 887; US-A 4 219 627; Macromolecules 1994, 27, 4908; Polymer, 1991, Volume 32, Number 12, 2279; Macromolecules 1994, 27, 4615; Macromolecules 1994, 27, 4635 und Macromolecules 1991,  
25 24, 4997). Selbstverständlich muß der durch anionisch initiierte Polymerisation erzeugte Polymerisatblock nicht notwendigerweise ein Homopolymerisat sein. Durch Zusatz von entsprechenden Monomergemischen sind auch Copolymerisatblöcke erhältlich. Selbstverständlich können von der lebenden anionischen Polymeri-  
30 sation in an sich bekannter Weise auf andere initiierte Wachstumsmechanismen überwechselnd weitere Modifizierungen des gewünschten Copolymerisats des Isobutens erzielt werden. P. Rempp, E. Franta, J.E. Herz, Advances in Polymer Science, 1988, S. 164 bis 168 geben einen Überblick über solche Wechselmöglichkeiten  
35 auf andere Wachstumsmechanismen. Durch Zusatz einer protischen Verbindung kann die lebende anionische Polymerisation in an sich bekannter Weise abgebrochen werden. Häufig wird durch Methanolzusatz abgebrochen.

40 Selbstverständlich können sich an die anionische Polymerisation polymeranaloge Umsetzungen anschließen. Aber auch der Anschluß von durch anionisch initiierte Polymerisation erzeugten Blöcken an Blöcke, die nur durch Polykondensation oder Polyaddition monomerer Bausteine erhältlich sind (z.B. Polyester oder Polyurethan)  
45 ist möglich, indem beispielsweise ein mit einer geeigneten funktionellen Endgruppe versehener anionisch erzeugter Block bei einer Polykondensation zugegeben wird (z.B. R.N. Young, R.P.

Quirk, L.J. Fetters, Advances in Polymer Science, Vol. 56, S. 70, 1984). Entsprechende Verknüpfungen können auch über R<sup>1</sup> erzeugt werden, wenn als carbokationischer Initiator ein solcher gewählt wird, der neben seiner carbokationischen Funktionalität noch  
 5 andere für diesen Zweck in an sich bekannter Weise geeignete funktionelle Gruppen aufweist.

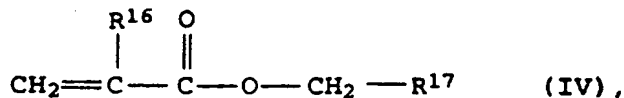
Besonders geeignet für eine mittels einer Verbindung (I) initiierte anionische Polymerisation sind Ester aus Acrylsäure  
 10 und C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkanolen, Ester aus Methacrylsäure und C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkanolen, Acrylnitril, Vinylpyridin und am Ring substituiertes Vinylpyridin, Acrolein, Methacrolein, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dialkyl- oder N,N-Diaryl-Acrylamide, N,N-Dialkyl- oder N,N-Diaryl-Methacrylamide, Vinylketone der allgemeinen  
 15 Formel (III)



20

mit R<sup>15</sup> = C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, und R<sup>16</sup> = C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder H,

25 Verbindungen der allgemeinen Formel (IV),

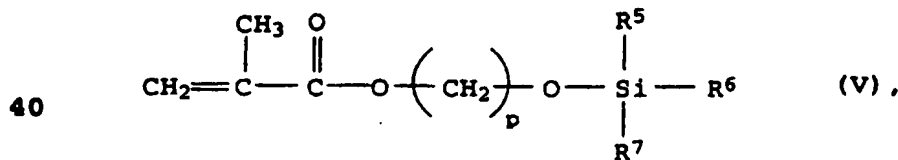


30

mit R<sup>17</sup> = C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder H,

35

Verbindungen der allgemeinen Formel (V)



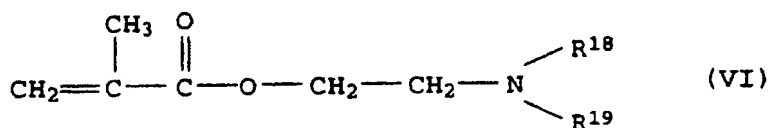
40

mit p = 1 bis 10,

und die Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)

45

18

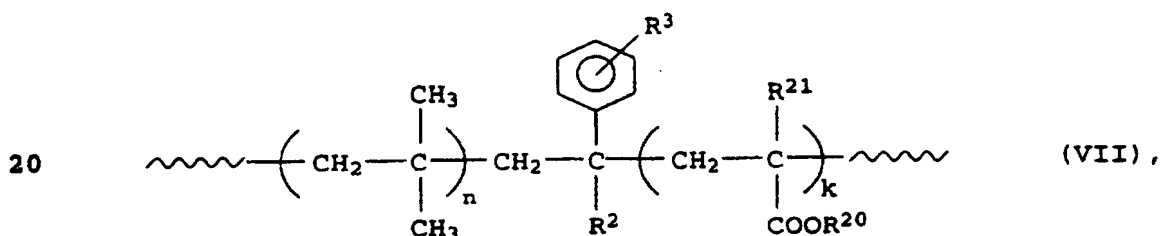


5

mit  $\text{R}^{18}$  und  $\text{R}^{19}$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl, vorzugsweise beide  $-\text{CH}_3$ .

Charakteristisch für alle Copolymerisate des Isobutens, die  
 10 dadurch erhältlich sind, daß im Verlauf ihrer Herstellung eine  
 durch eine Verbindung (I) initiierte anionische Polymerisation  
 eines Alkylesters der Acryl- oder Methacrylsäure durchlaufen  
 wird, ist, daß diese Copolymerisate wenigstens ein Di-Blockcopo-  
 lymerisatsegment der allgemeinen Formel (VII)

15



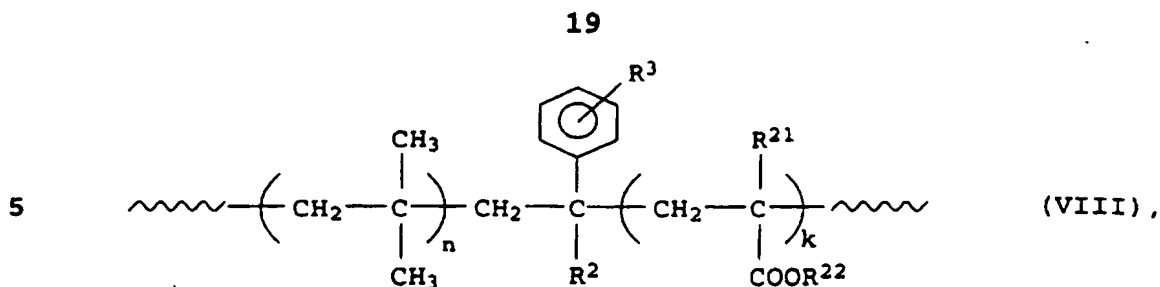
20

aufweisen, mit  $\text{R}^{21} = -\text{H}$  oder  $-\text{CH}_3$ ,  
 $\text{R}^{20} = \text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl,  
 $n = 1$  bis  $1500$  und  
 $k = 1$  bis  $10^4$ .

Vorzugsweise ist  $\text{R}^{20}$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl und besonders bevorzugt ist  
 30  $\text{R}^{20}$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl, vor allem Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-  
 propyl, n-Butyl und tert.-Butyl. Ferner ist  $\text{R}^{21}$  bevorzugt  $-\text{CH}_3$ .

Von besonderer Bedeutung sind erfindungsgemäß erhältliche Copoly-  
 merisate des Isobutens, die ein Di-Blockcopolymerisatsegment der  
 35 allgemeinen Formel (VII) aufweisen, wobei  $\text{R}^{20}$  tert.-Butyl ist.  
 Aus tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat in anionisch  
 polymerisierter Form aufgebaute Polymerisatblöcke können nämlich  
 z.B. durch selektive Hydrolyse in Dioxan/HCl bzw. Dioxan/p-Tolu-  
 olsulfonsäure in an sich bekannter Weise in die entsprechenden  
 40 Polyacrylsäure- bzw. Polymethacrylsäureblöcke gewandelt werden.

Dabei entstehen aber Di-Blockcopolymerisatsegmente der allge-  
 meinen Formel (VIII), die einen ausgeprägt amphiphilen Charakter  
 aufweisen, insbesondere dann, wenn die Carboxylgruppen nachträg-  
 45 lich (z.B. mit Alkalihydroxid (insbesondere KOH oder NaOH) und/  
 oder Ammoniumhydroxid) neutralisiert werden:



mit  $R^{22} = H$ , Alkalimetall, Ammonium und/oder Tetraalkylammonium.

10

Bevorzugte Di-Blockcopolymerisatsegmente (VII), (VIII) sind diejenigen mit  $R^3 = H$  und  $R^2 = \text{Phenyl}$ .

Erfindungsgemäß erhältliche Blockcopolymerisate des Isobutens  
15 weisen normalerweise nicht mehr als sechs Di-Blockcopolymerisat-  
segmente der allgemeinen Formel (VII) oder (VIII) auf.

Von besonderem Interesse sind durch die erfindungsgemäße  
anionisch initiierte Polymerisation erhältliche Blockcopoly-  
20 merisate des Isobutens, die ausschließlich aus Di-Blockcopoly-  
merisatsegmenten der allgemeinen Formel (VII) oder (VIII) auf-  
gebaut sind.

Solche Blockcopolymerisate weisen ausgeprägt amphiphilen Charak-  
25 ter auf und können als Tenside in entsprechender Weise ein-  
gesetzt werden, wie die amphiphilen Blockcopolymerisate der  
DE-A 19602539, der DE-A 19602538, der DE-A 19602540 und der  
DE-A 19602544. Dies gilt insbesondere für diejenigen erfindungs-  
gemäß erhältlichen amphiphilen Blockcopolymerisate der vorge-  
30 nannten Art, die wäßrige Lösungen gefrorener Micellen zu bilden  
vermögen, wie sie in der DE-A 19602538 beschrieben sind.

Zu den erfindungsgemäß erhältlichen amphiphilen Blockcopoly-  
merisaten mit tensidischem Charakter gehören daher z.B. jene, die  
35 ausschließlich aus Di-Blockcopolymerisatsegmenten der allgemeinen  
Formel (VII) oder (VIII) aufgebaut sind, wobei  $n = 10$  bis 50 oder  
10 bis 40 oder 10 bis 30 oder 10 bis 20, und  $k$  wenigstens 50 %,  
oder wenigstens 75 % oder  $\geq 100$  % des jeweiligen zugehörigen  
Koeffizienten  $n$  beträgt. Vorzugsweise beträgt  $n$  dabei 35 bis 45  
40 und  $k$  gleichfalls 35 bis 45. Solche Blockcopolymerisate eignen  
sich in besonderer Weise als Dispergiermittel und Schutzkolloide  
im Rahmen der Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen nach  
der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation.

45

20

Dies gilt insbesondere dann, wenn das erfindungsgemäß erhältliche amphiphile Blockcopolymerisat ein Di-Blockcopolymerisat AB oder ein Triblockcopolymerisat BAB ist.

5 Höhermolekulare Triblockcopolymerisate BAB mit B = Polymethylmethacrylat und A = PIB weisen die Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers auf.

10

15

20

25

30

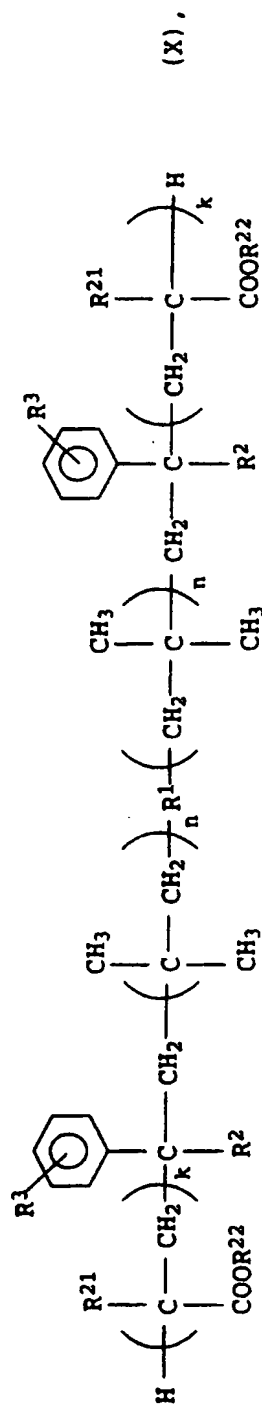
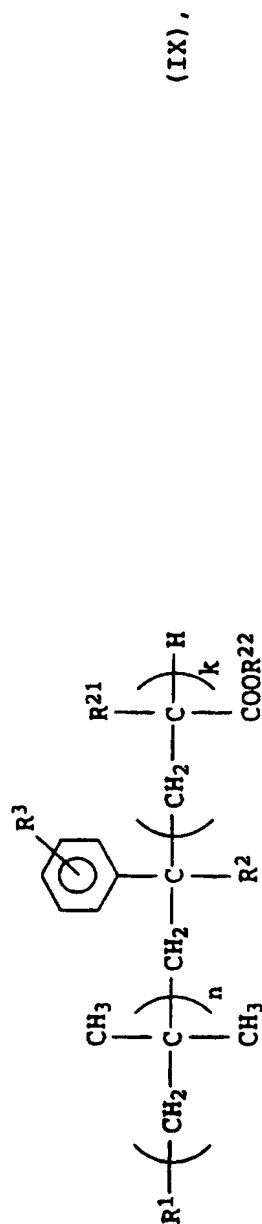
35

40

45



D.h., interessante, bei erfindungsgemäßer Verwendung der Verbindungen (I) erhältliche Verfahrensprodukte sind u.a. jene der allgemeinen Formel (IX) bzw. (X):



mit  $n = 10$  bis  $50$  und  $k = 10$  bis  $50$ .

Zu diesen Verbindungen (IX), (X) gehören insbesondere jene mit  $\text{R}^3 = \text{H}$  und  $\text{R}^2 = \text{Phenyl}$ .

Günstige erfindungsgemäß erhältliche Blockcopolymerisate sind auch solche, die aus den Verbindungen (IX), (X) formal dadurch erhältlich sind, daß man  $R^{22}$  durch  $R^{20}$  ersetzt, insbesondere wenn  
5  $R^{20}$  tert.-Butyl oder Methyl ist. Vorgenanntes gilt vor allem im Fall  $R^{21} = -CH_3$ .

Im übrigen lassen sich bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) als Initiatoren für die anionisch initiierte  
10 Polymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren regelmäßig zahlenmittlere Molekulargewichte von bis zu  $3 \cdot 10^6$  erzielen (wobei das Molekulargewicht des anionischen Initiators nicht eingerechnet ist).

15 Abschließend sei nochmals festgehalten, daß die erfindungsgemäße Verwendung der Verbindungen (I) zur anionisch initiierten Polymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren in einfacher Weise die Herstellung von Blockcopolymerisaten des Isobutens ermöglicht, die im wesent-  
20 lichen keine Homopolymerisatverunreinigungen und bei Bedarf einen Polydispersitätsindex der Molekulargewichtsverteilung um 1 aufweisen. Diese Blockcopolymerisate eignen sich als thermoplastische Elastomere, Dispergiermittel, Emulgatoren sowie nicht-ionische oder polyelektrolytische Tenside.

25

#### Beispiele

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wurden nachfolgende Chemikalien und Analyseverfahren eingesetzt:

30

- Aceton der Fa. Acros (Reinheit 99 %, verwendet wie gekauft);
- wäßrige Ammoniak-Lösung der Fa. Aldrich (5N [normal], verwendet wie gekauft);

35

- 1 molare Lösung von Bortrichlorid in  $CH_2Cl_2$  der Fa. Aldrich (verwendet wie gekauft);

40

- 5-tert.-Butyl-1,3-dicumylchlorid (erzeugt aus 5-tert.-Butyl-1,3-dicumyl-alkohol durch Hydrochlorierung mittels gasförmigem HCl bei  $0^\circ C$  (vgl. B. Wang, M. K. Mishra, and J. P. Kennedy, Polym. Bull. 17, 205, (1987)); nach Eindampfen zur Trockene wurde zweimal in n-Hexan umkristallisiert; anschließend wurde die feste reine Verbindung bei  $-18^\circ C$  im  
45 Kühlschrank gelagert);

- 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan (erzeugt aus 2,4,4-trimethyl-1-penten der Fa. Aldrich (99 %) durch Hydrochlorierung mittels gasförmigem HCl bei 0°C (vgl. B. Wang, M. K. Mishra, and J. P. Kennedy, Polym. Bull. 17, 205, (1987)); das flüssige Produkt wurde durch Zusatz von CaCl<sub>2</sub> getrocknet (bei -18°C im Kühlschrank) und davon unmittelbar vor Gebrauch unter reduziertem Druck die erforderliche Bedarfsmenge destillativ abgetrennt;  
5
- 10 - Dichlormethan der Fa. Riedel-de Haën (Reinheit 99,8 %; wurde durch Zusatz von CaH<sub>2</sub> getrocknet und davon unmittelbar vor Gebrauch unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre die erforderliche Bedarfsmenge destillativ abgetrennt; die N<sub>2</sub>-Atmosphäre ist essentiell, um Phosgenbildung zu vermeiden, welches Polymerisation  
15 initiiierend wirken kann);
- N,N-Dimethylacetamid der Fa. Aldrich (Reinheit 99 %, < 0,005 % Wasser, verwendet wie gekauft);
- 20 - 1,1-Diphenylethylen der Fa. Aldrich (Reinheit 97 %, verwendet wie gekauft);
- 2,6-Di-tert.-butylpyridin der Fa. Aldrich (Reinheit 97 %, verwendet wie gekauft);  
25
- Isobuten der Fa. BASF Aktiengesellschaft (um selbiges von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu befreien, wurde es durch eine CaSO<sub>4</sub> und # 13 Molekularsieb enthaltende Trocknungskolonnen der Fa. Aldrich ("Labclear filter") geschickt);  
30
- n-Hexan der Fa. Aldrich wurde vorab seiner Verwendung als Lösungsmittel für die carbokationische Polymerisation mit 97 gew.-%iger Schwefelsäure versetzt und das Gemisch bei Normaldruck während 48 h unter Rückfluß gehalten, um so  
35 olefinfreies n-Hexan zu erhalten; die organische Phase wurde danach mit neutralem Wasser (pH ≈ 7) gewaschen und darauf durch Zusatz von CaH<sub>2</sub> getrocknet und davon unmittelbar vor Gebrauch die erforderliche Bedarfsmenge unter reduziertem Druck abgetrennt;  
40
- n-Hexan der Fa. Aldrich wurde für Zwecke des Umkristallisierens oder Fällens verwendet wie gekauft;
- LiCl der Fa. Merck wurde 48 h bei 200°C im Vakuum getrocknet (beheiztes Sandbad als Wärmequelle) und bis zum Gebrauch  
45 unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gehalten;

## 24

- Methanol der Fa. Aldrich (Reinheit 99,9 %, verwendet wie gekauft);
- 5 - Methylmethacrylat der Fa. Röhm wurde fraktioniert destilliert und anschließend mit  $\text{CaH}_2$  versetzt im Kühlschrank bei  $-18^\circ\text{C}$  gelagert; unmittelbar vor Gebrauch wurde davon die erforderliche Bedarfsmenge unter reduziertem Druck abgetrennt;
- 10 -  $\text{N}_2$  der Fa. Messer Griesheim (Reinheit 99,999 %) wurde vorab seiner Verwendung als Inertgas für anionisch initiierte Polymerisationen durch drei hintereinandergeschaltete Waschflaschen geschickt, die mit einer Benzophenon als blauem Farbindikator zugesetzt enthaltenden Dispersion einer K/Na-Legierung (Gewichtsverhältnis 3 bis 5:1) in Toluol beschickt
- 15 waren; Farblöschung zeigte den Metallverbrauch durch Umsetzung mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  an;
- 20 -  $\text{N}_2$  der Fa. Messer Griesheim (Reinheit 99,999 %, als Inertgas für die carbokationische Polymerisation verwendet wie gekauft);
- 25 - Kalium der Fa. Merck (Reinheit  $> 98\%$ , gelagert in Paraffinöl; vor Verwendung zur Herstellung der K/Na-Legierung wurden mit Hydroxid angelaufene Teile mechanisch entfernt);
- Natrium der Fa. Merck (Reinheit  $> 99\%$ , gelagert in Paraffinöl; vor Verwendung zur Herstellung der K/Na-Legierung wurden mit Hydroxid angelaufene Teile mechanisch entfernt);
- 30 - K/Na-Legierung: K und Na wurden im Gewichtsverhältnis von 3 bis 5:1 unter Hochvakuum geschmolzen; die resultierende Legierung war bei  $25^\circ\text{C}$  flüssig;
- 35 - tert.-Butylmethacrylat der Fa. Röhm wurde fraktioniert destilliert und nach Zusatz von  $\text{CaH}_2$  im Kühlschrank bei  $-18^\circ\text{C}$  gelagert; unmittelbar vor Gebrauch wurde davon die erforderliche Bedarfsmenge unter reduziertem Druck abgetrennt;
- 40 - Tetrahydrofuran (Industriequalität) wurde aufeinanderfolgend dreifach destilliert: a) bei Normaldruck (1 atm) nach Natriumzusatz; b) unter reduziertem Druck ( $\approx 10^{-4}$  mbar) nach Zusatz einer K/Na-Legierung (Gewichtsverhältnis 3 bis 5:1); c) unter reduziertem Druck wie bei b); die letzte
- 45 Destillation erfolgte unmittelbar vor Gebrauch;

25

- Titan-tetrachlorid der Fa. Aldrich (Reinheit 99,9 %, verwendet wie gekauft);

- SEC (Size Exclusion Chromatographie, vgl. Macromol. Rapid Commun. 16, S. 400, 1995):

Elutionsmittel: Tetrahydrofuran

Detektoren: 2 x JASCO-UVIDEC 100 III UV-Detektor mit variabler Wellenlänge eingestellt auf 260 nm

Bischoff RI Detektor 8110 (Brechungsindex-detektor)

Säulen: 1 x 5  $\mu$ m / 100 Å / 60 cm;  
1 x 5  $\mu$ m / linear:  $10^2$  bis  $10^5$  Å / 60 cm / PSS SDV Gel (= Poly(Styrol/Divinylbenzol)-Gel der Fa. Polymer Standards Service GmbH in Mainz;

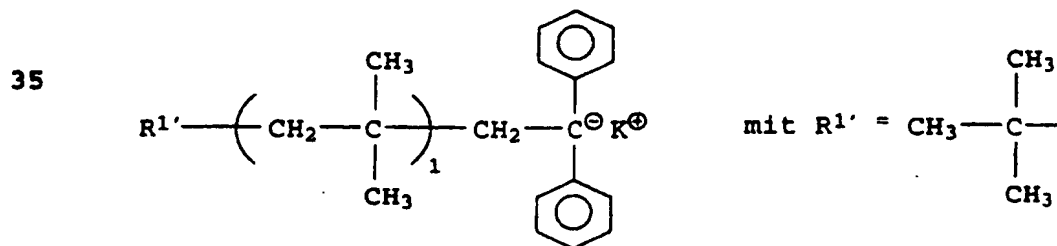
Eichung: Mittels PIB- und Polymethylmethacrylat-Standards

$^1\text{H}$  NMR: 200 MHz Meßfrequenz,  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel

Alle Beispiele wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre, d.h. unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

### 30 Beispiel 1

Herstellung von



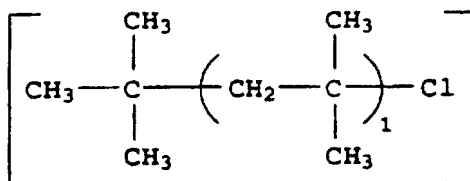
- a) Herstellung von 1-Methoxy-1,1-diphenyl-3,3,5,5-tetramethylhexan

45

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen (I), die Isobuten mit dem niedrigsten möglichen Polymerisationsgrad enthalten, wird der Einfachheit halber von 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan als carbokationischem Initiator ausgegangen

5

10



15

der die gewünschte Isobuteneinheit bereits chemisch gebunden enthält, wodurch sich die carbokationische Polymerisation auf die Ausbildung des Carbokations beschränkt.

20

0,01 mol 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan und 0,01 mol N,N-Dimethylacetamid wurden einem Lösungsmittel aus 170 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 300 ml n-Hexan zugesetzt. Das resultierende Gemisch wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 0,04 mol  $\text{TiCl}_4$ , das in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (welches  $5 \cdot 10^{-4}$  mol 2,6-di-tert.-Butylpyridin enthielt) gelöst war, versetzt und bei  $-78^\circ\text{C}$  10 min gerührt.

25

Dann wurde dem Gemisch unter Aufrechterhaltung der Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0,0105 mol 1,1-Diphenylethylen in 10 ml eines  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /n-Hexan-Gemisches (Volumenverhältnis 40:60) zugesetzt.

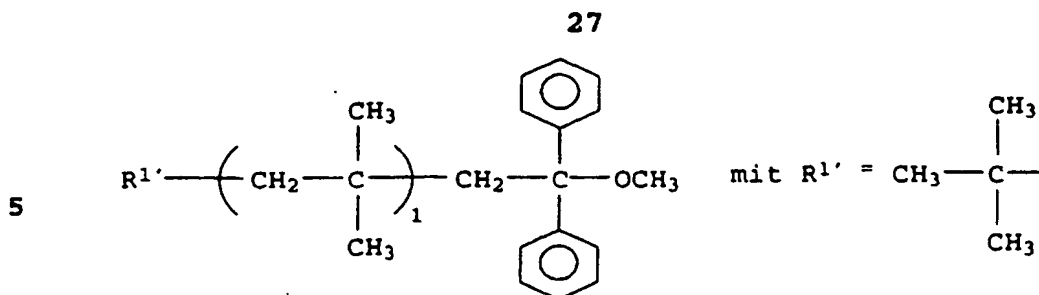
30

Nach 15minütigem Rühren des Reaktionsgemisches bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde durch Zusatz von 30 ml Methanol (das auf  $-78^\circ\text{C}$  vorgekühlt war) abgebrochen 2 min später wurde soviel einer Lösung aus 5N wässrigem Ammoniak und  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Volumenverhältnis 1:4) zugegeben, daß das Gemisch 0,32 mol Ammoniak enthielt und das Ti in Form von Aminkomplexen gefällt. Dann wurde filtriert, um die Titankomplexe abzutrennen. Die organische Phase wurde abgetrennt und einmal mit 5N wässrigem Ammoniak und daraufhin mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Wassers 7 bis 8 betrug. Danach wurde die organische Phase durch Zusatz von  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach beendeter Trocknung wurde die organische Phase abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt und einmal in n-Hexan umkristallisiert.

40

Es wurde eine reine Verbindung der Struktur

45



erhalten.

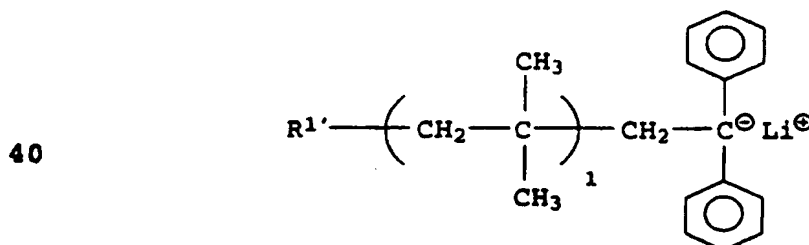
10 b) Metallierung der Methoxyverbindung aus a)

500 mg ( $1,54 \cdot 10^{-3}$  mol) der Methoxyverbindung aus a) wurden bei 25°C in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst, das 2 g einer K/Na-Legierung (Gewichtsverhältnis 4:1) enthielt. Nach verschiedenen Reaktionsdauern (bei 25°C) wurden jeweils 5 ml der Lösung entnommen und mit 2 ml entgastem Methanol gelöscht (die Verwendung von nicht entgastem Methanol führte zu Nebenprodukten). Es wurde in diesen Experimenten gefunden, daß bereits nach 15 min 95 % der Methoxyverbindung zum entsprechenden Carbanion gewandelt war. Nach 30 min war eine quantitative Metallierung zur gewünschten erfindungsgemäßen Verbindung I erreicht (der experimentelle Nachweis der 100 %igen Metallierung erfolgte mittels  $^1\text{H}$  NMR; der  $-\text{OCH}_3$  Peak bei 3,0 ppm war völlig verschwunden und nach Abbruch mittels Methanol trat bei 4,0 ppm der Peak der zwischen den Phenylgruppen liegenden  $-\text{CH}$  Einheit auf; vgl. Fig. 1 und Fig. 2).

Eine weitere Nachweismöglichkeit für das Metallierungsende bietet die UV-Spektroskopie. Das Erreichen eines stationären UV-Spektrums ( $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$ ) weist das Ende der Metallierung aus.

Beispiel 2

35 Mittels



initiierte anionische Polymerisation von Methylmethacrylat

45

## 28

10 ml der in Bsp 1b) erhältlichen Initiatorlösung wurden bei 25°C mit 40 ml Tetrahydrofuran verdünnt. Dann wurde bezogen auf die darin enthaltene molare K-Menge eine 10fache molare Menge an LiCl zugefügt. Danach wurde das Gemisch 15 min bei 25°C und daraufhin 5 10 min bei -78°C gerührt. Dann wurden 1,6 g Methylmethacrylat auf einmal zugesetzt. Nach 90minütiger anionisch initiiert Polymerisation wurde die Polymerisation durch Zugabe von 5 ml Methanol abgebrochen

10 SEC-Untersuchung des resultierenden Polymerisats ergab nachfolgende Werte:

$$M_n = 5500 \quad M_w/M_n = 1,09 \quad f = 0,95 \pm 0,05$$

15 Das zugehörige Elugramm zeigt Fig. 3.

## Beispiel 3

Herstellung von  $\omega$ -Methoxy- $\omega,\omega$ -diphenylpolyisobuten

20

Als Initiator für die lebende carbokationische Polymerisation von Isobuten wurde ebenfalls 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan verwendet.

In einem mit Septum, mechanischem Rührer und Stickstoffzufuhr 25 ausgerüsteten Dreihalskolben wurden 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 80 ml n-Hexan, 0,28 mol N,N-Dimethylacetamid und 450 mg 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan miteinander vermischt und auf -78°C abgekühlt. Mittels einer Nadelspritze wurden 10 ml Isobuten zugefügt. 5 min später wurde eine Lösung aus 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 100 ml n-Hexan, 6,6 ml  $\text{TiCl}_4$  30 und 0,1 ml 2,6-Di-tert.-butylpyridin hinzugefügt. Weitere 10 min danach folgte eine zweite Zugabe von 11 ml Isobuten. Wieder 10 min später wurde eine Lösung aus 2,65 ml 1,1-Diphenylethylen, 6 ml n-Hexan und 4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugegeben, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches von leicht gelb nach dunkelrot veränderte. 35 Dann wurde 20 min gerührt und schließlich durch Zugabe von 30 ml Methanol (auf -78°C vorgekühlt) abgebrochen (während allen vorhergehenden Reaktionsschritten wurde eine Temperatur von -78°C aufrechterhalten). 2 min danach wurde eine Mischung von 100 ml 5N wässriger Ammoniaklösung und 400 ml Methanol hinzugefügt, um 40 Methanoleliminierung zu vermeiden. Anschließend wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Zunächst wurde von den ausgefallenen Titankomplexen abfiltriert (nach der Filtration wurde mit n-Hexan gewaschen). Dann wurde die 45 n-Hexanphase abgetrennt und zunächst einmal mit 5N wässriger Ammoniaklösung und nachfolgend mit Wasser gewaschen, bis das



29

Wasser einen pH-Wert von 7 aufwies. Dann wurde der organischen Phase  $\text{MgSO}_4$  zugesetzt und 2 h getrocknet.

Anschließend wurde das n-Hexan am Rotationsverdampfer entfernt.

5

Das dabei anfallende  $\omega$ -Methoxy- $\omega,\omega$ -diphenylisobuten wurde in einer kleinen Menge n-Hexan aufgenommen und zweimal in Aceton gefällt, um überschüssiges 1,1-Diphenylethylen abzutrennen.

- 10 Abschließend wurde das gebildete  $\omega$ -Methoxy- $\omega,\omega$ -diphenylisobuten mittels SEC analysiert. Es wurde quantitative Produktbildung detektiert mit

$$M_n = 5800, M_w/M_n = 1,18 \text{ und } f > 0,98 \text{ (vgl. Fig. 4)}$$

15

Beispiel 4

Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis(methoxydiphenyl)polyisobuten

- 20 Als difunktioneller carbokationischer Initiator wurde 5-tert.-Butyl-1,3-dicumylchlorid verwendet.

In einem mit Septum, mechanischem Rührer und Stickstoffzufuhr ausgerüsteten Dreihalskolben wurden 20 ml Hexan, 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,

- 25 0,095 ml N,N-Dimethylacetamid und 287 mg 5-tert.-Butyl-1,3-dicumylchlorid miteinander vermischt und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann wurden mittels einer Nadelspritze 3,5 ml Isobuten zugefügt. 5 min später wurde eine Lösung aus 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 ml n-Hexan, 2,2 ml  $\text{TiCl}_4$  und 0,03 ml 2,6-Di-tert.-butylpyridin hinzugefügt. Danach
- 30 erfolgte eine nochmalige Zugabe von 3,5 ml Isobuten. 10 min später wurde eine Lösung aus 1,75 ml 1,1-Diphenylethylen, 5 ml n-Hexan und 3,4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugegeben, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches von leicht gelb nach dunkelrot veränderte. Dann wurde 15 min gerührt und schließlich durch Zugabe von 30 ml
- 35 Methanol (auf  $-78^\circ\text{C}$  vorgekühlt) abgebrochen (während allen vorhergehenden Reaktionsschritten wurde eine Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  aufrechterhalten). 2 min danach wurde eine Mischung von 32 ml 5N wässriger Ammoniaklösung und 160 ml Methanol hinzugefügt, um Methanoleliminierung zu unterdrücken. Danach wurde wie in Bei-
- 40 spiel 3 verfahren.

SEC-Analyse wies quantitative Produktbildung aus mit

$$M_n = 6300, M_w/M_n = 1,12 \text{ und } f > 0,98 \text{ (vgl. Fig. 5)}$$

45

## Beispiel 5

Metallierung des  $\alpha,\omega$ -Bis(methoxydiphenyl)polyisobutens aus Beispiel 4 und damit anschließend anionisch initiierte Polymerisation von Methylmethacrylat

1 g  $\alpha,\omega$ -Bis(methoxydiphenyl)polyisobuten aus Beispiel 4 (Zahl der Kettenenden =  $3,2 \cdot 10^{-4}$  mol) wurde in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung durch Zugabe von  $\text{CaH}_2$  getrocknet. Dann wurde unter  $\text{N}_2$  filtriert. Anschließend wurde das Tetrahydrofuran im Hochvakuum (0°C, 24 h) entfernt.

0,6 g des modifizierten PIB (Zahl der Kettenenden =  $1,9 \cdot 10^{-4}$  mol) wurde in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst (molare Konzentration an Kettenenden =  $3,8 \cdot 10^{-3}$  mol/l) und die Lösung in ein Gefäß überführt, das 2 g K/Na-Legierung (Gewichtsverhältnis 3 bis 5:1) enthielt.

Nach 6stündiger Reaktionsdauer bei 25°C wurde abfiltriert und dem Filtrat 81 mg LiCl zugesetzt. Es wurde 40 min bei 25°C gerührt, dann auf -78°C gekühlt und 0,014 mol Methylmethacrylat auf einmal zugesetzt. Nach 2stündiger Polymerisation bei -78°C wurde durch Zusatz von 10 ml Methanol abgebrochen. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das gebildete Tri-Blockcopolymerisat unter Hochvakuum getrocknet.

Die Ausbeute an Tri-Blockcopolymerisat (BAB) betrug 2 g und entsprach damit dem theoretisch zu erwartenden Wert. Die Molekulargewichtsverteilung war monomodal (vgl. Fig. 6 und Fig. 7) und  $M_w/M_n$  betrug 1,13.  $M_n$  betrug 18000.

Zur Ermittlung des im Tri-Blockcopolymerisat gegebenenfalls noch enthaltenden Anteils an homopolymerem modifiziertem PIB wurden die 2 g Produkt bei 25°C 35 Tage in n-Hexan extrahiert. Die extrahierte Menge an modifiziertem PIB betrug 25 mg. Damit ist ein Blockübertragungskoeffizient von nahezu 1 ausgewiesen.

## Beispiel 6

Metallierung des  $\omega$ -Methoxy- $\omega,\omega$ -diphenylpolyisobutens aus Beispiel 3 und damit anschließend anionisch initiierte Polymerisation von tert.-Butylmethacrylat (t-BMA)

Es wurde wie in Beispiel 5 verfahren, die Metallierungsdauer wurde jedoch zu 10 Tage gewählt.

Die Umfällung mit LiCl entfiel.

Die anionische Polymerisation wurde unter nachfolgenden Bedingungen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Tetrahydrofuran durchgeführt:

Gegenion:  $\text{K}^{\oplus}$ ;

5

molare Konzentration an anionischem Initiator:  $1,9 \cdot 10^{-3}$  mol/l;  
molare Konzentration an tert.-Butylmethacrylat: 0,53 mol/l  
(4,5 g Einwaage);

10

Polymerisationsdauer: 90 min;      Ausbeute: > 95 % der Th.;  
Abbruch mit Methanol;

Fig. 8 zeigt das SEC-Elugramm. Daraus ließ sich bei einem theoretischen Wert für  $M_n$  von 26000 ein f-Wert > 0,95 abschätzen.

15

Durch selektive Hydrolyse (z.B. in Dioxan/HCl oder Dioxan/p-Toluolsulfonsäure) ist aus dem gewonnenen PIB-t-BMA Di-Blockcopolymerisat in an sich bekannter Weise das entsprechende PIB-MAS Di-Blockcopolymerisat erhältlich (MAS = Methacrylsäure).

20

Beispiel 7

Herstellung von  $\omega$ -Methoxy- $\omega,\omega$ -diphenylpolyisobuten

25

Als Initiator für die lebende carbokationische Polymerisation von Isobuten wurde ebenfalls 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan verwendet.

In einem Septum, mechanischem Rührer und Stickstoffzufuhr ausgestatteten Dreihalskolben wurden 18 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,08 ml N,N-Dimethylacetamid und 128 mg 2-Chlor-2,4,4-Trimethylpentan miteinander

30

vermischt und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Mittels einer Nadelspritze wurden 2 ml Isobuten zugeführt. 5 min später wurden 18 ml  $\text{BCl}_3$  (als 1molare Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zugegeben. Weitere 10 min später wurde eine Lösung aus 0,5 ml  $\text{TiCl}_4$ , 54 ml n-Hexan und 0,03 ml

35

2,6-Di-tert.-butylpyridin zugesetzt. Danach wurden der Polymerisationslösung weitere 4 ml Isobuten zugefügt. 10 min danach wurde eine Lösung aus 0,76 ml 1,1-Diphenylethylen, 3 ml n-Hexan und 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugesetzt, wobei die Farbe der Lösung von leicht gelb nach orange wechselte. Danach wurde 25 min gerührt. Schließlich

40

wurde mittels 30 ml Methanol (die auf  $-78^{\circ}\text{C}$  vorgekühlt waren) abgebrochen (während allen vorhergehenden Reaktionsschritten betrug die Reaktionstemperatur  $-78^{\circ}\text{C}$ ). 2 min danach wurde ein Gemisch aus 40 ml 5N wässriger Ammoniaklösung und 160 ml Methanol zugegeben, um Methanoleliminierung zu vermeiden. Anschließend wurde wie in

45 Beispiel 3 aufgearbeitet.

## 32

Es wurde ein Gemisch erhalten, bestehend aus:

- 80 Gew.-% Methoxydiphenyl-terminiertem PIB,  
15 Gew.-% 2,2-Diphenylvinyl-terminiertem PIB,  
5 und 5 Gew.-% mit tert.-Chlor-terminiertem PIB.

## Beispiel 8

Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis(methoxydiphenyl)polyisobuten

10

Als difunktioneller carbokationischer Initiator wurde 5-tert.-Butyl-1,3-dicumylchlorid verwendet.

- In einem mit Septum, mechanischem Rührer und Stickstoffzufuhr  
15 ausgerüstetem Dreihalskolben wurden 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,185 ml  
N,N-Dimethylacetamid und 575 mg 5-tert.-Butyl-1,3-dicumylchlorid  
miteinander vermischt und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann wurden mittels  
einer Nadelspritze 5,5 ml Isobuten zugeführt. Nach 5 min Rühren  
wurden 40 ml  $\text{BCl}_3$  (als 1molare Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zugegeben. 10 min  
20 darauf wurde eine Lösung aus 1,1 ml  $\text{TiCl}_4$ , 120 ml n-Hexan und  
0,05 ml 2,6-Di-tert.-butylpyridin zugesetzt. Danach wurden der  
Polymerisatlösung weitere 8 ml Isobuten zudosiert. 10 min später  
erfolgte eine Zufuhr einer Lösung aus 3,5 ml 1,1-Diphenylethylen,  
10 ml n-Hexan und 6,7 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dabei wechselte die Farbe der  
25 Lösung von leicht gelb nach orange. Nach 15 min Rühren wurde mit  
30 ml Methanol (auf  $-78^\circ\text{C}$  vorgekühlt) abgebrochen (während allen  
vorhergehenden Reaktionsschritten betrug die Reaktionstemperatur  
 $-78^\circ\text{C}$ ). 2 min danach wurde ein Gemisch aus 80 ml 5N wässriger  
Ammoniaklösung und 400 ml Methanol zugegeben, um Methanol-  
30 eliminierung zu vermeiden. Anschließend wurde wie in Beispiel 4  
aufgearbeitet.

Es wurde ein Gemisch erhalten, bestehend aus:

- 35 75 Gew.-% Methoxydiphenyl-terminiertem PIB,  
12 Gew.-% 2,2-Diphenylvinyl-terminiertem PIB,  
und 13 Gew.-% tert.-Chlor-terminiertem PIB.

## Beispiel 9

40

Metallierung von 1-Methoxy-3,3,5,5-tetramethyl-1,1-diphenylhexan  
mit Cs

- 43 mg ( $1,33 \cdot 10^{-4}$  mol) 1-Methoxy-3,3,5,5-tetramethyl-1,1-diphenyl-  
45 hexan wurden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurde  
zu der Lösung 1 g Cs hinzugegeben. Dann wurde das Gemisch von

33

Raumtemperatur auf 34°C erwärmt. Nach 60-minütiger Reaktionsdauer bei 34°C änderte sich das UV-Absorptionsspektrum des Reaktionsgemisches nicht mehr, was das Ende der Metallierung anzeigte.

5

10

15

20

25

30

35

40

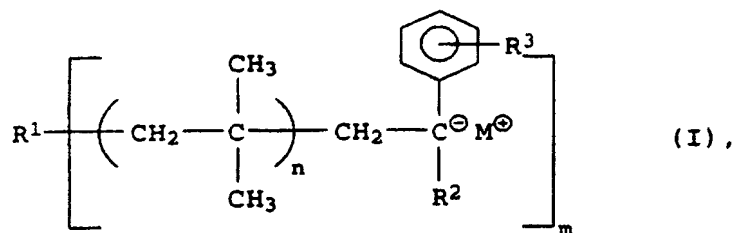
45

## Patentansprüche

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel I

5

10



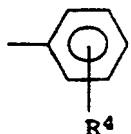
mit

15

m = eine ganze Zahl von 1 bis 6,

n = eine ganze Zahl von 1 bis 1500,

20

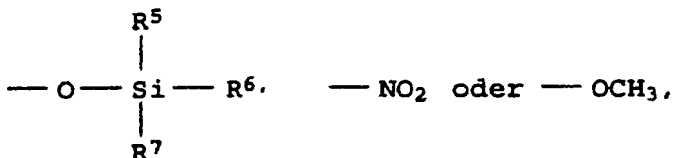
R<sup>1</sup> = Rest eines m-funktionellen carbokationischen Initiators,R<sup>2</sup> =

Naphthyl oder Phenanthryl,

25

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander — H, — CH<sub>3</sub>,

30



35

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = —CH<sub>3</sub>,R<sup>7</sup> = —CH<sub>3</sub> oder —C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,

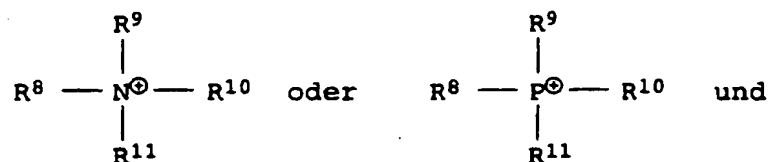
40

Zeichn.

45

$M^{\oplus}$  = Alkalimetall $^{\oplus}$ , (Erdalkalimetall $^{2+}$ ) $_{0,5}$  ,

5



10

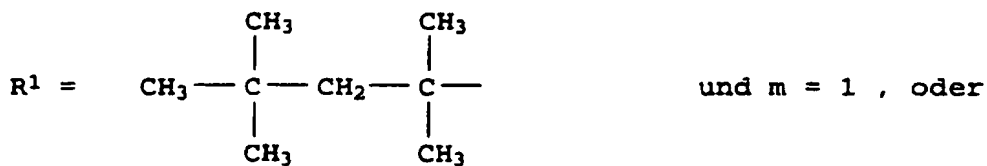
$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$  = unabhängig voneinander  $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkyl  
oder  $-C_6H_5$  (Phenyl).

2. Verbindungen der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1, mit

15



20



25



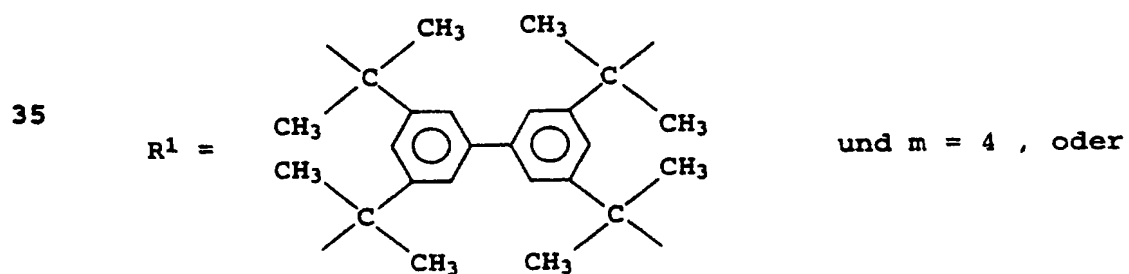
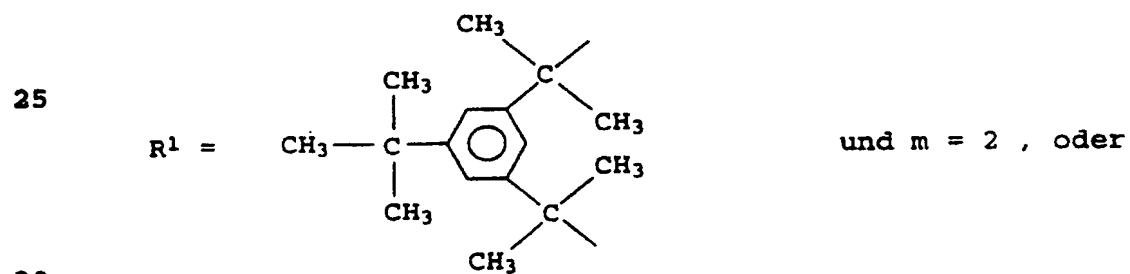
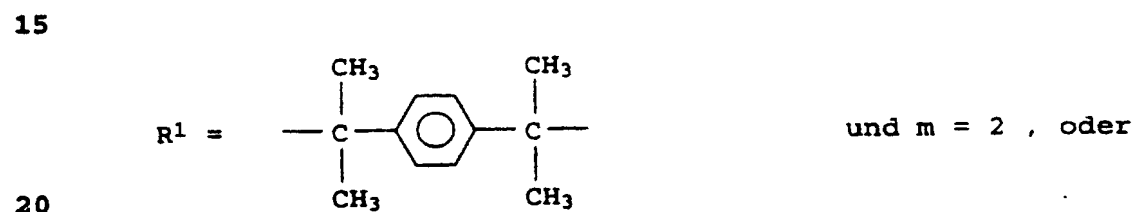
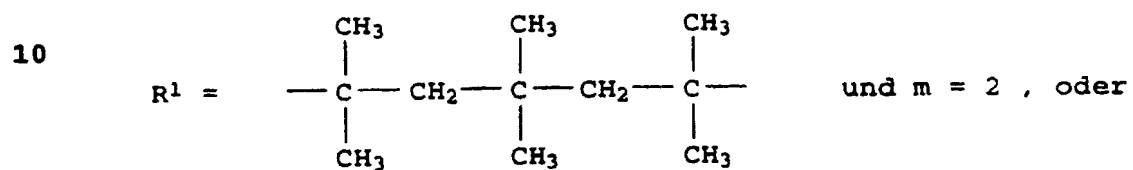
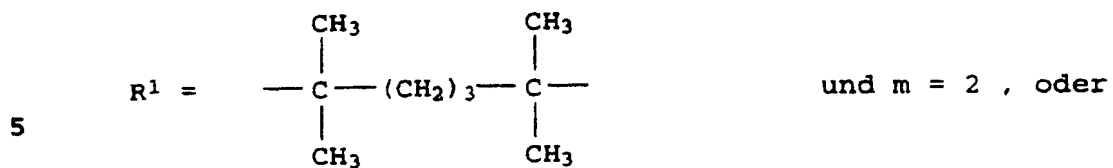
30



35

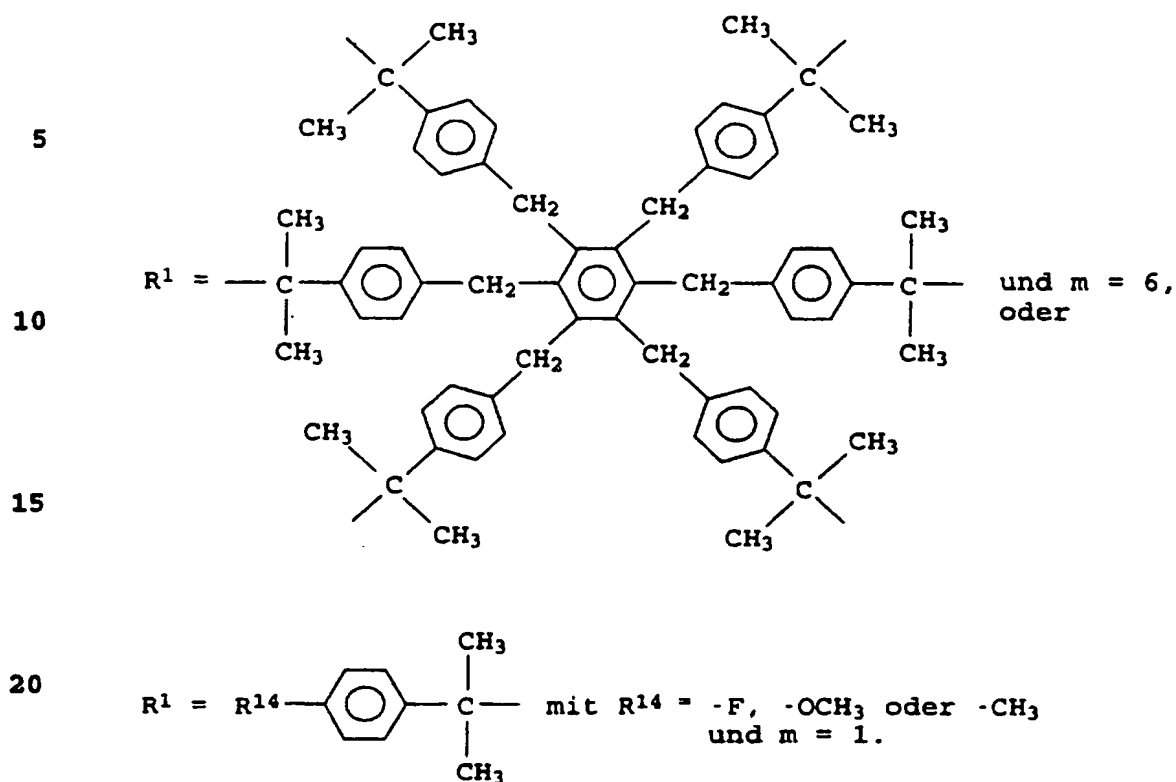
40

45



45





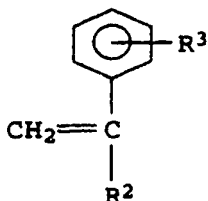
- 25 3. Verbindungen der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 oder 2,  
mit  $n = 1$  bis 30.
4. Verbindungen der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 oder 2,  
mit  $n = 10$  bis 30.
- 30 5. Verbindungen der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 oder 2,  
mit  $n = 35$  bis 45.
6. Verbindungen der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 oder 2,  
35 mit  $n = >30$  bis 1500.
7. Verbindungen der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 bis 6,  
mit  $m = 1$  oder 2.
- 40 8. Verbindungen der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 bis 7,  
mit  $R^3 = H$  und  $R^2 = \text{Phenyl}$ .
9. Verbindungen der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 bis 8,  
mit  $M^\oplus = K^\oplus$  oder  $Li^\oplus$ .
- 45

## 38

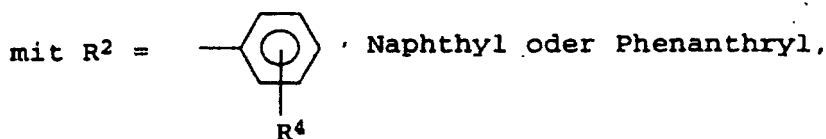
10. Lösungen von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 bis 9 in organischen Lösungsmitteln.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Isobuten nach dem Verfahren der lebenden carbokationisch initiierten Polymerisation polymerisiert, die Polymerisation durch Zusatz einer Verbindung der allgemeinen Formel

10



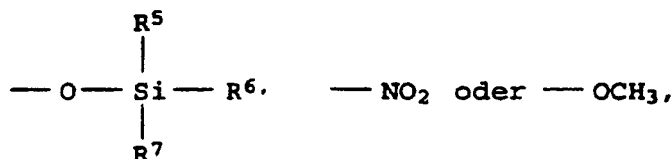
15



20

$\text{R}^3, \text{R}^4 =$  unabhängig voneinander  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,

25



30

$\text{R}^5, \text{R}^6 = -\text{CH}_3$

und  $\text{R}^7 = -\text{CH}_3$  oder  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

35

funktionalisiert, anschließend durch Zusatz eines Alkohols oder Thiols abbricht und danach die dabei entstandene Ether- oder Thioetherverbindung mit einem Alkalimetall und/oder Erdalkalimetall metalliert.

40

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{R}^3 = \text{H}$  und  $\text{R}^2 = \text{Phenyl}$ .

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß zum Abbruch Methanol verwendet wird.

45

14. Verfahren nach Anspruch 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallierung mit einer K/Na-Legierung erfolgt, die K und Na im Gewichtsverhältnis 3 bis 5:1 enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{BCl}_3$  und/oder  $\text{TiCl}_4$  als Coinitiator für die lebende carbokationisch initiierte Polymerisation des Isobutens verwendet wird.

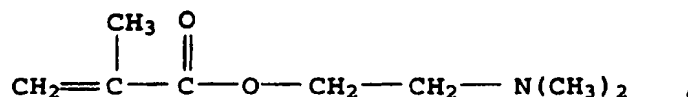
5

16. Verfahren der anionisch initiierten Polymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß als anionischer Initiator eine Verbindung gemäß Anspruch 1 bis 9 verwendet wird.

10

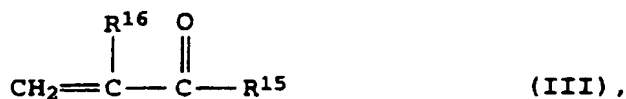
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Monomere ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Ester aus Acrylsäure und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkanolen, Ester aus Methacrylsäure und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkanolen, Acrylnitril, Vinylpyridin, Acrolein, Methacrolein, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dialkyl- und N,N-Diaryl-Acrylamid sowie -Methacrylamid,

20



- 25 Vinylketone der allgemeinen Formel (III)

30



mit  $\text{R}^{15}$  =  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl,  
und  $\text{R}^{16}$  =  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl, Phenyl oder H,

- 35 Verbindungen der allgemeinen Formel (IV),

40

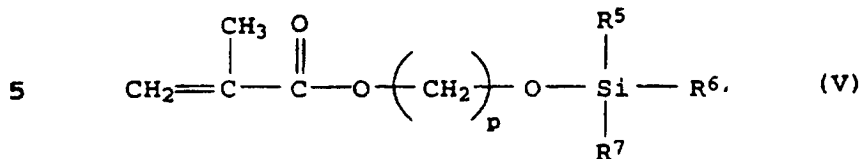


mit  $\text{R}^{17}$  =  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl, Phenyl oder H, und

45

## 40

Verbindungen der allgemeinen Formel (V)



mit  $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{CH}_3$ ,  
 $p = 1$  bis  $10$  und  
 $\text{R}^7 = -\text{CH}_3$  oder  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

10

18. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 9 als Initiatoren einer anionisch initiierten Polymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren.

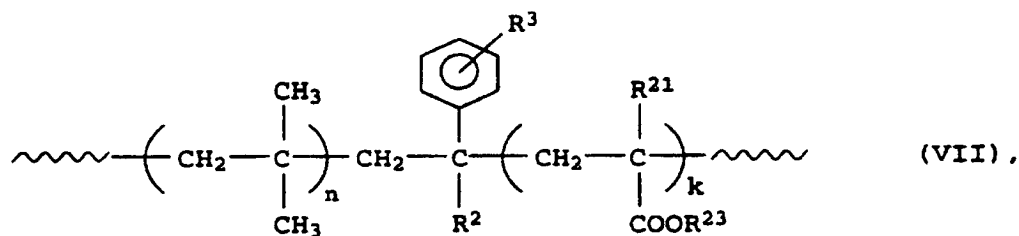
15

19. Copolymerisate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 16 oder 17.

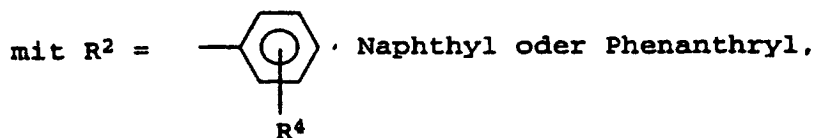
20

20. Copolymerisate, enthaltend wenigstens ein Di-Blockcopolymerisatsegment der allgemeinen Formel (VII)

25



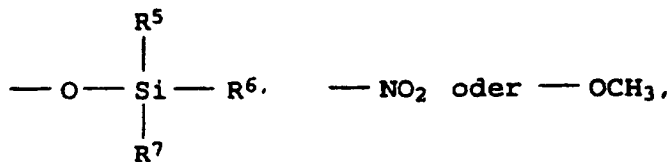
30



35

$\text{R}^3, \text{R}^4 =$  unabhängig voneinander  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,

40



45

41

 $R^5, R^6 = -CH_3,$  $R^7 = -CH_3 \text{ oder } -C(CH_3)_3,$ 5  $R^{21} = -H \text{ oder } -CH_3,$  $R^{23} = C_1\text{- bis } C_{12}\text{-Alkyl, H, Alkalimetall, Ammonium und/oder Tetraalkylammonium,}$ 10  $k = \text{eine ganze Zahl von 1 bis } 10^4 \text{ und}$  $n = \text{eine ganze Zahl von 1 bis 1500.}$ 21. Copolymerisate nach Anspruch 19, enthaltend wenigstens ein  
15 Di-Blockcopolymerisatsegment der allgemeinen Formel VII mit  
 $R^3 = H$  und  $R^2 = \text{Phenyl.}$ 22. Copolymerisate nach Anspruch 19 bis 21, die ausschließlich  
aus Di-Blockcopolymerisatsegmenten der allgemeinen Formel VII  
20 aufgebaut sind.23. Verfahren der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation  
von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung auf-  
weisenden Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß dem Poly-  
25 merisationsgefäß vor, während und/oder nach der radikalischen  
wäßrigen Emulsionspolymerisation ein Copolymerisat gemäß  
Anspruch 19 bis 22 zugesetzt wird.

30

35

40

45

PCT/EP 97/01126

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F110/10 C08F4/00 C08F4/46 C08F2/38 C08F8/42  
C08F220/00 C08F297/00 C08F2/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 19380 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 1 September 1994 see the whole document ---	1-15,18
A	US 4 946 899 A (KENNEDY JOSEPH P ET AL) 7 August 1990 ---	1-19
A	MACROMOLECULAR SYMPOSIA, vol. 95, 1 June 1995, pages 57-69, XP000526520 FODOR ZS ET AL: "SYNTHETIC APPLICATIONS OF NON-POLYMERIZABLE MONOMERS IN LIVING CARBOCATIONIC POLYMERIZATION" --- -/--	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 1997

Date of mailing of the international search report

- 4. 08. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/EP 97/01126

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. MACROMOL. SCI.-CHEM., vol. A28, 1991, XP000676993 S. NEMES ET AL: "Synthesis And Characterization Of Polyisobutylene-Polybutadiene Diblocks" cited in the application see page 311 - page 328 ---	1-16
A	J. MACROMOL. SCI.-PURE APPL. CHEM., vol. A32, no. 6, 1995, XP000677179 S. HADJIKYRIACOU ET AL: "Synthetic Application of Nonpolymerizable Monomers In Living Cationic Polymerization: Functional Polyisobutylenes By End-Quenching" cited in the application see page 1137 - page 1153 ---	1-15
A	POLYMER BULLETIN, vol. 26, September 1991, BERLIN, XP002034187 T. KITAYAMA ET AL: "PMMA-block-polyisobutylene-block-PMMA prepared with alpha,omega-dilithiated polyisobutylene and its characterization" cited in the application see page 513 - page 520 -----	19-22

Information on patent family members

PCT/EP 97/01126

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9419380 A	01-09-94	US 5350819 A	27-09-94
		CA 2156503 A	01-09-94
		EP 0684959 A	06-12-95
		JP 8507554 T	13-08-96
		US 5506316 A	09-04-96
-----			
US 4946899 A	07-08-90	WO 9111468 A	08-08-91
		US RE34640 E	14-06-94
-----			



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen  
PCT/EP 97/01126

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F110/10 C08F4/00 C08F4/46 C08F2/38 C08F8/42  
C08F220/00 C08F297/00 C08F2/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 19380 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 1. September 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-15, 18
A	US 4 946 899 A (KENNEDY JOSEPH P ET AL) 7. August 1990 ---	1-19
A	MACROMOLECULAR SYMPOSIA, Bd. 95, 1. Juni 1995, Seiten 57-69, XP000526520 FODOR ZS ET AL: "SYNTHETIC APPLICATIONS OF NON-POLYMERIZABLE MONOMERS IN LIVING CARBOCATIONIC POLYMERIZATION" ---	1-19
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"B" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juli 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

- 4. 08. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Kaumann, E

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	J. MACROMOL. SCI.-CHEM., Bd. A28, 1991, XP000676993 S. NEMES ET AL: "Synthesis And Characterization Of Polyisobutylene-Polybutadiene Diblocks" in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 311 - Seite 328 ---	1-16
A	J. MACROMOL. SCI.-PURE APPL. CHEM., Bd. A32, Nr. 6, 1995, XP000677179 S. HADJIKYRIACOU ET AL: "Synthetic Application of Nonpolymerizable Monomers In Living Cationic Polymerization: Functional Polyisobutylenes By End-Quenching" in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1137 - Seite 1153 ---	1-15
A	POLYMER BULLETIN, Bd. 26, September 1991, BERLIN, XP002034187 T. KITAYAMA ET AL: "PMMA-block-polyisobutylene-block-PMMA prepared with alpha,omega-dilithiated polyisobutylene and its characterization" in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 513 - Seite 520 -----	19-22

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01126

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9419380 A	01-09-94	US 5350819 A	27-09-94
		CA 2156503 A	01-09-94
		EP 0684959 A	06-12-95
		JP 8507554 T	13-08-96
		US 5506316 A	09-04-96
-----			
US 4946899 A	07-08-90	WO 9111468 A	08-08-91
		US RE34640 E	14-06-94
-----			

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**